Theorie und Praxis

der

Strohaufschließung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Hans Magnus

aus Berlin.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der Promotion: 24.11.19

152

Referenten: Prof. Dr. Beckmann.
Prof. Dr. Gabriel.

Meiner lieben Frau.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Kriegsausschusses für Ersatzfutter in Berlin ausgeführt.

Ich darf an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Hans Pringsheim für seine Hilfe und für das mir bewiesene Interesse meinen ergebenen Dank aussprechen.

Dasselbe sei mir Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. S. Gabriel gegenüber gestattet. Die Kriegsverhältnisse hinderten mich leider an der Vollendung der bei ihm begonnenen Arbeit.

Inhalt.

		Seite
I.	**Einleitung**	1
	a) Die Entwicklung der Praxis der Strohaufschließung	1
	b) Die Entwicklung der theoretischen Erkenntnis des Wesens der Strohaufschließung	5
II.	**Die Wirkung der Natronlauge auf das Stroh**	7
	a) Kieselsäureentfernung	7
	b) Ligninlösung und Verseifung	8
	c) Zellulose- und Pentosanzerstörung bei verschiedener Laugenkonzentration	11
III	**Verschiedene Strohaufschließungsverfahren**	13
	a) Mit Natronlauge	15
	1. Druckkochung	15
	2. Offene Kochung	15
	3. Nach Beckmann in der Kälte	16
	4. Bei Mitteltemperaturen	18
	b) Mit Ätzkalk	23
	1. Druckkochung	23
	2. Offene Kochung	24
	c) Mit Soda	27
IV.	**Die Verdaulichkeit der Inkrusten und der Rohfaser**	29
	a) Lignin	29
	b) Die Rohfaser	33
V.	**Methoden zur Bestimmung des Aufschlußgrades**	34
	1. Bestimmung der Rohfaser nach Weende	34
	2. Bestimmung der Rohfaser nach Cross	35
	3. Die Phloroglucinmethode	38
	4. Gravimetrische Bestimmung durch Kochen mit Natronlauge	39
	5. Gravimetrische Methode beim Stehen in der Kälte mit Natronlauge	39
	6. Kolorimetrische Methode	40

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0095

I. Einleitung.

a) Die Entwicklung der Praxis der Strohaufschließung.

Die wissenschaftliche Grundlage für die Strohaufschließung durch Alkalien ist von Kellner gelegt worden. Lehmann in Göttingen jedoch war es, welcher diese Versuche in umfangreicher Weise aufnahm und der sie im Laufe von mehr als 20 Jahren auf eine breitere praktische Grundlage stellte. Mit Recht nimmt deshalb die Landwirtschaftliche Versuchstation zu Göttingen den Gedanken, Stroh zu Fütterungszwecken mit Natronlauge verdaulich zu machen, wie auch die Bezeichnung „aufgeschlossenes Stroh" für ein derartiges Produkt für sich in Anspruch.

Eine ausgedehnte Anwendung hat das Verfahren zur Herstellung von aufgeschlossenem Stroh, welches kurz „Kraftstroh" genannt wurde, jedoch erst unter dem Drucke der Kriegsverhältnisse, veranlaßt durch den Futtermangel, gefunden. Da es sich darum handelte, schnell für ein geeignetes Ersatzfutter zu sorgen, so schien es angezeigt, vor allem diejenigen Fabriken für die Herstellung eines derartigen Futters in Betrieb zu setzen, welche schon früher Stroh mit Alkalien, sei es mit Natronlauge, sei es mit Ätzkalk, aufgeschlossen hatten. Dies waren die Fabriken zur Herstellung von Pappstoff, welche das Stroh nach dem Aufschluß mit Natronlauge in den Holländern oder Kollergängen zerkleinern und die so gewonnene breiige Masse zwecks Gewinnung von Papprollen über die Langsiebmaschine führen. Es war das Verdienst von Oexmann, den Weg für die Bereitung eines geeigneten Futterstoffes aus den Papprollen gewiesen zu haben. Zu diesem Zwecke wurde die noch feuchte Pappe entweder durch den Reißwolf oder in sogenannten Wustern zerkleinert und gemeinsam mit 35 % Melasse zu einem Trockenfutter

verarbeitet, welches das Vieh, besonders die Pferde, außerordentlich gern aufnahm. Das melassierte Kraftstroh wurde „Strohkraftfutter II“ genannt. Später ist man dazu übergegangen, dieses Futter durch eine Eiweißzulage derartig vollwertig zu machen, daß man ein eiweißhaltiges melassiertes Futter, das sogenannte „Strohkraftfutter I“ mit einem Gehalte von 9 % Futterhefe oder Leimkraftfutter herstellte.

In Anbetracht des Umstandes, daß Melasse infolge ihrer Inanspruchnahme für andere Zwecke, z. B. zur Spiritusfabrikation, für die Melassierung von aufgeschlossenem Stroh nicht in genügenden Mengen zur Verfügung stand, ist man später dazu übergegangen, auch ein unmelassiertes Futter herzustellen. Dieses wurde jedoch nicht aus Strohpappstoff gewonnen, sondern es wurde aufgeschlossenes Stroh nach der Kochung mit Natronlauge und nach dem Auswaschen durch den Reißwolf zerkleinert und dann direkt zu einem Trockenprodukt, dem sogenannten „Strohzellstoffutter“ verarbeitet. Jedoch wurde dieses Material im allgemeinen vom Vieh weniger gern aufgenommen, da der Geschmackreiz durch die Melasse fehlte. Deshalb hat man hin und wieder einen Zusatz von Viehsalz gemacht und empfohlen, das Vieh durch allmählich sich steigernde Gaben an dieses Futter zu gewöhnen.

Um sich einen Begriff von der Kraftstrohfabrikation zu machen, sei hier angeführt, daß in einem Monate des Jahres 1918 von dem melassierten Strohkraftfutter II 7500 t, von dem eiweißhaltigen melassierten Strohkraftfutter I 450 t und von dem unmelassierten Strohzellstoffutter 650 t hergestellt wurden. In diesem Monat sind ungefähr 10000 t Stroh für diese Zwecke verarbeitet worden.

Im allgemeinen hielt man sich im Anfang, um schnell vorwärts kommen zu können, an die Vorschriften der Strohpappfabriken, man verwandte 10—12 % Ätznatron vom angewandten Stroh, ging jedoch bald mit dieser Menge auf 8 % zurück, blieb jedoch dabei verhältnismäßig lange, um unter einem Überdruck von durchschnittlich 5 Atmosphären in rotierenden Druckgefäßen zu kochen. Diese Methode erschien jedoch für eine weitere Ausdehnung des Verfahrens zur Herstellung von Kraftstroh in zweifacher Weise zu umständlich. Einmal ist die Apparatur zur Kochung unter Druck verhältnismäßig kostspielig; sie erfordert

eine Quelle von hochgespanntem Dampf. Andererseits ist es naturgemäß kostspielig, das nach dem Waschen außerordentlich wasserreiche Kraftstroh, welches sich durch Pressen nur von einem verhältnismäßig geringen Teil seines Wassergehaltes befreien läßt, so daß es von 90% bis auf einen Wassergehalt von im besten Falle 75% durch übrigens recht empfindliche Pressen herabgedrückt werden kann, erst zu trocknen und dann für Fütterungszwecke wieder anzufeuchten. Es ist das Verdienst von Colsmann, diese Schwierigkeiten durch praktisch erprobte Vorschläge behoben zu haben, die dahin gingen, das Kraftstroh in offenen gemauerten Öfen durch Kochen mit Natronlauge unter Verwendung desselben Prozentsatzes wie bei der Druckkochung, nämlich 8% Ätznatron, und nach einer 12stündigen Voreinmaischung herzustellen und es dann in abgepreßtem Zustande gut gewaschen direkt zu verfüttern. Diese Methode war besonders für ländliche Anlagen gedacht, weshalb sie „Kraftstrohlandverfahren" genannt würde. Natürlich konnte das gemauerte Kochgefäß auch durch ein eisernes ersetzt werden; eine derartige Anlage ist auf der Kgl. Domäne Dahlem errichtet worden. Die Vorschläge zur Vormaischung sind nicht für alle Fälle aufrecht erhalten worden, im allgemeinen jedoch wird offen länger als unter Druck nach den ersten Vorschlägen 6 Stunden gegenüber 4 Stunden gekocht; in der Praxis ist man jedoch mit dieser Kochzeit auch heruntergegangen, besonders abgekürzt ist sie bei den sogenannten Müller-Anlagen der Firma Arthur Müller Akt.-Ges., deren Verfahren bei offener Kochung durch ein Rührwerk ergänzt und beschleunigt wird.

Die bisher besprochenen Verfahren bezwecken alle einen möglichst weitgehenden Aufschluß des Strohes, d. h. sie wollen die Inkrusten möglichst weit entfernen. Dieses Ziel konnte nur bei gleichzeitiger starker Zerstörung von organischer Substanz mit verdaulichem Nutzwert erreicht werden. Gerade diese die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark schädigenden Verluste haben dem Kraftstroh viele Gegner geschaffen. Wenn aber argumentiert wurde, daß durch die geringe Ausbeute von ca. 55% Kraftstroh dem tierischen Organismus nicht mehr Stärkewerte zugeführt würden als durch das zur Herstellung des Kraftstrohes nötige Rohstroh, so muß man erwidern, daß nach Kellner Rohstroh pro 100 kg ca. 11 kg Stärkewerte hat, während das

Kraftstroh deren 45—50 enthält. — Nach neueren Untersuchungen von G. Fingerling hat gut aufgeschlossenes Kraftstroh sogar 60 bis 70 Stärkewerte. Selbst wenn wir die Ausbeute, die sich, wie wir sehen werden, wesentlich steigern läßt, nur zu 55 % ansetzen und als erreichbaren Stärkewert des Kraftstrohes 60 % annehmen, so erhalten wir aus 100 kg Rohstroh $55 \cdot 60 = 33$ kg Stärkewerte gegenüber den 11 kg in 100 kg Rohstroh enthaltenen. Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß es gar nicht möglich ist, derartig große, nämlich das Doppelte der Kraftstroh-Ration betragende Menge Rohstroh zu verfüttern.

Mitte des Jahres 1918 wurde ein durch große praktische Erfahrungen gedecktes neues Verfahren zur Herstellung von Kraftstroh von E. Beckmann herausgebracht, welches sich im Gegensatze zu den sehr zahlreichen anderen Vorschlägen zur Verbesserung der Strohaufschließung auf ausgedehnte Fütterungsversuche stützen konnte; diese nahmen noch besonders dadurch für sich ein, daß die Landwirtschaftlichen Versuchstationen in die Lage gesetzt worden waren, sich ihr Fütterungsmaterial selbst herzustellen, so daß ihre Leiter sich auch ein Urteil über das Herstellungsverfahren bilden konnten.

Das Beckmann patentierte Verfahren besteht nun im folgenden: Gehäckseltes Stroh wird mit der achtfachen Menge einer $1^1/_2$ %igen Natronlauge, d. h. 12 NaOH auf Stroh berechnet, gut vermischt. Nachdem es die für den Aufschluß bestimmte Zeit gestanden hat, läßt man die Lauge abfließen, indem man den im Stroh verbliebenen Rest der Lauge durch Wasser verdrängt. Die so gewonnene Ablauge enthält noch ca. 6 % freies NaOH, d. h. nur die Hälfte der angewandten Natronlauge wurde beim Aufschluß verbraucht. Nachdem man die Lauge durch Zuführung von frischem 6 % NaOH wieder ergänzt hat, kann man damit von neuem frisches Stroh aufschließen. Derselbe Vorgang wiederholt sich noch ein drittes Mal; dann jedoch ist die Lauge derartig mit gelösten Ligninstoffen gesättigt, daß sie trotz der vorhandenen 6 % NaOH zum Aufschluß nicht mehr zu brauchen ist. Die zweite und dritte Charge sind trotz der schon vorhandenen Verunreinigung der Lauge durch gelöste Ligninsubstanz nur um ein Geringes schlechtere Aufschlüsse als die erste Charge. Diese dreimalige Verwendung der Lauge, das sogenannte 3 Phasen-System, ist unvermeidlich, weil man, um einen guten Aufschluß

zu erzielen, mit 12% NaOH arbeiten muß. Durch die dreimalige Verwendung derselben Lauge unter Zuführen von insgesamt nochmals 12% NaOH braucht man für 3 Strohaufschlüsse 24% NaOH, d. h. für jeden Aufschluß nur 8%, also nicht mehr als bei den anderen Verfahren auch.

b) Die Entwicklung der theoretischen Erkenntnis des Wesens der Strohaufschließung.

Der wesentliche Fortschritt des Beckmann-Verfahrens gegenüber den vorher geübten und beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Kraftstroh beruht auf der theoretisch wichtigen Erkenntnis, daß durch die hohen Kochtemperaturen nutzbringende Substanz, die ebenso verdaulich ist wie das nach dem alten Verfahren zurückbleibende Material, vernichtet wird, daß aber andererseits der wesentliche Zweck eines Aufschließungsverfahrens, nämlich die Erhöhung der Verdaulichkeit, ohne diesen Substanzverlust erreicht werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, die Ausbeute beim Kraftstroh, die nach dem Druckverfahren durchschnittlich 55—58% betrug, wesentlich zu steigern und bis auf 75 ja 80% heraufzusetzen.

Bekanntlich befindet sich der tierische Organismus selbst nicht im Besitze eines rohfaserverdauenden Fermentes. Es sind die im Darm der Tiere lebenden zelluloselösenden Bakterien, welche die Verdauung der Zellulose übernehmen und welche dem Tiere Zelluloseabbauprodukte, sei es in Gestalt von intermediär gebildetem Zucker, sei es als Gärungsendprodukt in der Form von Fettsäuren, vornehmlich Buttersäure, zur Verfügung stellen. Die Verdaulichkeit eines Rauhfutters hängt also von der Fähigkeit der Bakterien ab, an die Zellulose heranzugelangen, da sie nur in direkter Berührung mit diesem, ihrem energieliefernden Material leben können. Nach der alten Anschauung war man der Meinung, daß dies nur erreichbar ist durch eine möglichst weitgehende Entfernung der Inkrusten aus dem Stroh. Um diesen Zweck zu erreichen, glaubte man nach dem Vorgange der Strohzellstoffabriken, wie es in der Pappfabrikation eingeführt war, möglichst energisch bis zur Gewinnung einer möglichst reinen Faser kochen zu müssen.

Wir werden im folgenden den Beweis führen, daß diese Auffassung der Strohaufschließung, an die man sich jahrelang

fest angeklammert hatte und von der nur schwer loszukommen war, eine irrige ist. Das Wesen der Strohaufschließung wird bedingt im wesentlichen durch 3 Faktoren, die wir wie folgt charakterisieren wollen:

1. Eine Loslösung der Kieselsäure und der Inkrusten von der Rohfaser, die es den Bakterien ermöglicht, an die Zellulose und die mit ihr verbundenen Pentosane heranzukommen. Dieser Effekt wird durch Ätzalkalien mit verhältnismäßiger Leichtigkeit schon ohne die Anwendung hoher Konzentrationen, ohne die Zufuhr von Wärme und in relativ kurzer Zeit erreicht. Durch diese Loslösung wird die Verdaulichkeit der Rohfaser außerordentlich gesteigert, so daß sie durchschnittlich zu 75% verdaulich wird.
2. Die Entfernung einer möglichst großen Menge von Inkrusten (Lignin). Durch diese Entfernung wird die Verdaulichkeit des stickstofffreien Extraktivstoffes erhöht, da je nach der Höhe des Ligningehaltes mehr oder weniger unverdauliches Lignin in die stickstoffreien Extraktivstoffe übergehen. Dieser Einfluß ist ein sehr wesentlicher, die Verdaulichkeit der stickstoffreien Extraktivstoffe kann abhängig von dem Grade des Aufschlusses außerordentlich schwanken, wodurch auch die Verdaulichkeit der organischen Substanz, auf die es ja bei der Verdaulichmachung des Strohes im Grunde genommen ankommt, sehr stark beeinflußt wird.
3. Die Erreichung der beiden vorgenannten Zwecke, nämlich die Loslösung der Inkrusten von der Rohfaser und die Entfernung eines möglichst großen Anteiles der Inkrusten unter möglichster Schonung der nutzbringenden Substanz in Gestalt von Zellulose und mit ihr verbundenen Pentosanen unter gleichzeitiger möglichster Belassung der im Stroh vorhandenen, wenn auch geringen Mengen von Rohprotein.

Der Zweck unserer Abhandlung ist es, den Beweis für die Wichtigkeit dieser drei Postulate zu erbringen und zu zeigen, auf welche Weise und nach welchen verschiedenen Methoden und unter Anwendung verschiedener Alkalien man dieses Ziel nicht nur am besten, sondern auch am wirtschaftlichsten erreichen kann.

II. Die Wirkung der Natronlauge auf das Stroh.

Läßt man Natronlauge zum Zwecke des Aufschlusses auf Stroh einwirken, so werden zwei Wirkungen erzielt: die Masse des Strohes wird verringert und zwar beträgt die erzielte Ausbeute an Kraftstroh je nach dem angewandten Verfahren 55 bis 75 %; andererseits wird die Verdaulichkeit der organischen Substanz, die beim Rohstroh nur 32—37 % beträgt, durch die Behandlung mit Natronlauge auf 70—75 % gesteigert. Wie werden nun die einzelnen Bestandteile des Strohes durch die Natronlauge-Behandlung verändert?

a) Kieselsäureentfernung.

Ein Bestandteil der sogenannten „inkrustierenden Substanz" des Strohes ist die Kieselsäure, die bei den meisten Stroharten 1—2 % des gesamten Strohes ausmacht; es gibt allerdings auch Stroharten, die bis zu 5 % Kieselsäure enthalten. Die Herauslösung der Kieselsäure ist eine wichtige Forderung des Aufschlusses, die jedoch leicht erreicht wird. In Tabelle I haben wir die Herauslösung der Kieselsäure durch die verschiedenen Strohaufschluß-Verfahren zusammengestellt, und wir sehen, daß nur der Ätzkalk ein schlechtes Löslichkeitsvermögen für Kieselsäure besitzt.

Tabelle I.

Wieviel Prozent der im Stroh vorhandenen Kieselsäure werden durch die verschiedenen Aufschlußverfahren herausgelöst?

1.	Natronlauge-Kochung	83,6 %
2.	„ nach Beckmann (4 Std.)	66,4 „
3.	„ bei Mitteltemperatur .	70,0 „
4.	Soda-Kochung	73,5 „
5.	Kalk-Kochung	42,8 „

In Tabelle II finden wir die Herauslösung der Kieselsäure zeitlich festgelegt; wir sehen, daß sie nicht plötzlich vor sich geht, sondern sich allmählich vollzieht und sogar in der Kälte schon in 2 Stunden abgeschlossen ist.

Tabelle II. (Stroh A.)

Darstellung der verschiedenen Stadien eines Aufschlusses von Stroh mit Natronlauge in der Kälte.

Das angewandte Stroh analysierte wie folgt:

Asche	3,8 %
davon Kieselsäure . . .	1,42 „
Lignin	24,0 „

Der mit 8 % NaOH und der achtfachen Menge Wasser bei Zimmertemperatur ausgeführte Aufschluß verlief wie folgt:

	Ausbeute %	Asche (Kieselsäure) %	Lignin %	Verbrauch an NaOH in Proz. auf Stroh berechnet
1. nach einer Aufschlußdauer von 15 Min.	87,7	3 (1,0)	22,5	4.0
2. nach einer Aufschlußdauer von 60 Min.	86,0	3 (1,07)	21,1	4,41
3. nach einer Aufschlußdauer von 2 Stunden . . .	85,0	2,9 (0,61)	20,1	4,54
4. nach einer Aufschlußdauer von 3 Stunden . . .	83,0	2,9 (0,62)	19,5	4,6
5. nach einer Aufschlußdauer von 4 Stunden . . .	79,4	2,74 (0,59)	17,9	4,73

Daraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh

	Asche (Kieselsäure)	Lignin	organ. Substanz mit verdaul. Nutzwert
1. 15 Minuten	1,1 (0,54)	4,3	6,9
2. 1 Stunde	1,1 (0.5)	5,8	7,1
3. 2 Stunden	1,3 (0,9)	6,9	6,8
4. 3 Stunden	1,4 (0,91)	7,8	7,8
5. 4 Stunden	1,62 (0.95)	9,8	9,18

b) Ligninlösung und Verseifung.

In dieser Tabelle ist auch das Untersuchungsergebnis über die Herauslösung des Hauptbestandteiles der inkrustierten Sub-

stanz, nämlich des Lignins, festgelegt. Wir sehen auch hier, daß die Herauslösung ganz allmählich und systematisch fortschreitet. Das Lignin wird nach und nach herausgelöst, während gleichzeitig die Zerstörung von organischer Substanz mit verdaulichem Nutzwert, auf die wir späterhin zu sprechen kommen werden, ebenfalls fortschreitet. Man ersieht hieraus, daß es beim Strohaufschluß nicht einen bestimmten Punkt gibt, bei dem die Inkrusten herausgelöst sind und die Zerstörung der Zellulose und Pentosane anfängt; es gibt vielmehr nur einen „günstigsten Punkt", d. h. einen Punkt, bei dem die Herauslösung der Inkrusten größer als die Zerstörung von organischer Nutzsubstanz ist und ein erwünschtes Maximum erreicht.

Wie wird nun die Lignin-Substanz durch die Natronlauge herausgelöst, und ist diese Herauslösung eine gleiche bei Behandlung mit warmer wie mit kalter Natronlauge?

Es ist eine überraschende Erscheinung, daß ein direkt, ganz gleich nach welcher Methode hergestelltes Lignin eine tief dunkelbraune Färbung hat, ganz im Gegensatz zu der hellen Farbe des Rohstrohes: Dies ist nicht dadurch zu erklären, daß nur der vierte Teil des Rohstrohes aus Ligninsubstanz besteht, der durch die Vermischung mit der Zellulose und der sonstigen organischen Substanz heller gefärbt erscheint, denn es gibt Kraftstrohsorten, die auch eine sehr dunkle Färbung aufweisen, obwohl der prozentuale Zellulosegehalt den Ligningehalt im Vergleich mit Rohstroh stark überwiegt. Ferner beobachteten wir, wenn wir das in den Strohablaugen gelöste Lignin durch Ansäuern ausfällten, daß dieses ausgefällte Lignin, je nach der Intensität des Aufschlußprozesses, von dem die Ablauge herstammte, verschiedene Färbungen von hell bis tief dunkelbraun aufwies. Wir schlossen hieraus, daß die Ligninsubstanz durch den Aufschluß oder durch die Behandlung mit starker Säure eine tiefgehende Änderung erfährt. Daß diese Änderung in der Zusammensetzung der Ligninsubstanz auch von Einfluß auf ihre Löslichkeit und damit auch von großem Einfluß für den gesamten Aufschlußprozeß sei, zeigte uns folgender Versuch:

Wir behandelten Rohstroh mit überhitztem Wasserdampf und beobachteten, daß hierbei allmählich eine Verfärbung bis zur tief dunkelbraunen Farbe eintrat. Dieses vorbehandelte Stroh zeigte

beim Aufschluß eine sehr schlechte Herauslösung des Lignins. Um nun festzustellen, woher diese Veränderung des Lignins herrührte, kondensierten wir den überhitzten Wasserdampf nach seinem Durchgang durch das Stroh, um festzustellen, was für Stoffe er event. aus dem Stroh bezw. aus der Ligninsubstanz herausgelöst hatte. Wir fanden in der Hauptsache eine größere Menge Essigsäure. Es galt nun, den Beweis zu erbringen, daß diese Essigsäure tatsächlich von der Ligninsubstanz abgespalten worden und nicht etwas durch Zerstörung sonstiger organischer Substanz entstanden war. Zwei Versuche sollten uns darüber Klarheit verschaffen.

Gehäckseltes Stroh wurde mit 20 % Ätznatron 6 Stunden bei 6 Atmosphären Druck gekocht, ausgewaschen und das gesamte Filtrat nach Ansäuern mit Schwefelsäure abdestilliert, bis das übergehende Destillat nicht mehr sauer reagierte. Im Gesamtdestillat ergab sich

4,9 % Essigsäure auf absolut trocknes Stroh berechnet.

Wenn wir nun annehmen, daß die Essigsäure lediglich aus dem Lignin abgespalten war, so müßten wir aus Holz eine entsprechend höhere Menge Essigsäure abspalten können und zwar

$$\begin{array}{ccccc} 25 & : & 30 & = & 4{,}9 : x \\ \% \text{ Lignin im Stroh} & & \% \text{ Lignin im Holz} & & \\ x & = & 5{,}8. & & \end{array}$$

Nun behandelten wir Holz in linsengroßen Stücken (Kiefernholz) ebenso wie das Stroh, jedoch mußten wir den Aufschluß mehrere Male wiederholen, bis alles Lignin herausgelöst war. Wir erhielten beim Destillieren

5,7 % Essigsäure berechnet auf absolut trocknes Holz
Ber. 5,8 %.
Gef. 5,7 %.

Es dürfte sich hieraus ergeben, daß die Essigsäure tatsächlich nur aus dem Lignin abgespalten wird.[1]) Es lag nun die Vermutung nahe, daß die verschiedene Färbung des Lignins auf der mehr oder minder starken Abspaltung der Acetylgruppen beruht. Unsere Versuche bestätigten dies. So fanden wir z. B. in einem nach Willstätter mit 42 %iger Salzsäure hergestellten Lignin nur ganz geringe Spuren Essigsäure; wir hätten aber, wenn keine Essigsäure abgespalten worden wäre, 20 % erwarten können, da

[1]) Weitere Untersuchungen sind im Gange.

im Rohstroh etwa 5 % Essigsäure vorhanden war, was auf Lignin berechnet etwa 20 % ergibt. Unsere weiteren Untersuchungen erstreckten sich auch auf das in den Ablaugen gelöste Lignin und wir haben die Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle III.

Über den Grad der Verseifung der Ligninsubstanz bei verschiedenen Aufschlußverfahren.

Das in den Ablaugen gelöste Lignin wurde mit Schwefelsäure ausgefällt, bis zur Neutralität ausgewaschen und dann mit 25 %iger NaOH bei 7 Atm. eine Stunde verseift. Das Lignin ging völlig in Lösung. Aus dieser Lösung wurde nach Ansäuern mit H_2SO_4 die gebildete Essigsäure abdestilliert.

Aus dem Lignin wurden erhalten:

1.	Lignin aus einer Beckmannablauge . . .	10,2 %	Essigsäure
2.	„ „ „ 50—55° Aufschlußablauge	9,3 „	„
3.	„ „ „ offenen Kochungsablauge .	4.7 „	„
4.	„ „ „ Druckkochungsablauge . .	4,1 „	„

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Abspaltung der Acetylgruppe ganz proportional der Temperatursteigerung verläuft. Es ist hieraus ersichtlich, daß bei höheren Temperaturen ein großer Teil der zum Aufschluß verwandten Natronlauge zur Neutralisation der entstandenen Essigsäure verbraucht wird. Da ferner aus dem Versuch mit dem überhitzten Wasserdampf hervorgeht, daß die von den Acetylgruppen befreite Ligninsubstanz schwer löslich ist, so müssen wir für die Praxis beachten, daß es beim Aufschluß mit Chemikalien, die an und für sich kein großes Löslichkeitsvermögen für Lignin besitzen, durchaus falsch ist, dies schlechte Löslichkeitsvermögen durch Temperatursteigerung erzwingen zu wollen. Wir möchten uns vorbehalten, auf diese Tatsachen im III. Teil noch näher einzugehen.

c) Zellulose und Pentosanzerstörung bei verschiedener Laugenkonzentration.

Die lösende Wirkung der Natronlauge erstreckt sich nicht nur auf die Inkrusten, sondern auch auf die Pentosane und die Zellulose. Wie groß die zerstörende Wirkung hierbei ist, werden wir im folgenden III. Teil bei jedem einzelnen Aufschlußverfahren gesondert angeben. Wir wollen uns hier damit begnügen, fest-

zustellen, daß die zerstörende Wirkung der Natronlauge auf die organische Nutzsubstanz von zwei Faktoren abhängig ist und zwar von der Temperatur und von der Konzentration der angewandten Natronlauge. Bei Kochtemperatur wirkt eine konzentriertere Lauge stärker lösend auf die organische Untersubstanz, wie auf die Inkrusten, daher ist der Aufschluß bei Kochtemperatur ein besserer, wenn mehr Wasser genommen wird.

Der Haupterfolg der Einwirkung der Natronlauge auf die Zellulose und die mit ihr verbundenen Pentosane ist die Erreichung einer guten Verdaulichkeit. Man könnte annehmen, daß die Verdaulichkeit der Zellulose selbst durch die Behandlung mit Natronlauge gesteigert würde, dies ist jedoch nicht der Fall. Eingehende Versuche von K. Thomas und H. Pringsheim[1]) haben gezeigt, daß reine Zellulose vor und nach der Behandlung mit Natronlauge die gleiche Verdaulichkeit besitzt. Zweitens könnte man annehmen, daß die Zellulose völlig in die inkrustierende Substanz eingebettet sei, und daß sie dem Angriff der Zellulosebakterien erst zugänglich wird, wenn die Hauptmenge des Lignins herausgelöst ist. Diese Theorie ist durch den Beckmannaufschluß in Frage gestellt worden, denn die Verdaulichkeit der organischen Substanz zeigt, wie später noch dargetan wird, bei 3, 6, 12 und 72stündiger Aufschlußdauer nur geringe Unterschiede, obwohl bei einer Aufschlußdauer von nur wenig Stunden noch erhebliche Mengen von Inkrusten im Kraftstroh zurückbleiben. Es ist daher nicht anzunehmen, daß die bessere Verdaulichkeit eines nur 3 Stunden mit kalter Natronlauge behandelten Kraftstrohes gegenüber Rohstroh auf Herauslösung des Lignins beruht, da ja nur verhältnismäßig wenig Lignin herausgelöst ist. Man muß daher annehmen, daß zwischen der Ligninsubstanz und der Zellulose eine Bindung besteht, die durch die Natronlauge gesprengt wird. Diese Sprengung, die nach dem plötzlichen Verbrauch von Natronlauge zu urteilen (siehe Tabelle II) schon in den ersten 15 Minuten der Behandlung einzutreten scheint, stellt sich somit als die wichtigste Wirkung der Natronlauge dar. Denn schon durch diese Sprengung wird den Bakterien ermöglicht, sich einen Weg zur Zellulose zu bahnen, und ihre Verdaulichkeit

[1]) Archiv f. Anat. u. Physiol. (Physiol. Abt. Jahrg.) 1918, S. 25.

gegenüber dem Rohstroh zu erhöhen. Während wir also schon in kurzer Zeit gewissermaßen durch eine chemische Umsetzung durch die Einwirkung der Natronlauge das Stroh in Kraftstroh umwandeln können, fängt nunmehr die Verbesserung der Qualität des Kraftstrohes an, bedingt durch die Entfernung eines möglichst großen Prozentsatzes unverdaulicher, den tierischen Darmtraktus unnütz belastender Inkrusten.

III. Verschiedene Strohaufschlußverfahren.

Wenn wir die Aufgaben eines gut geleiteten Strohaufschlusses kurz zusammenfassen wollen, so können wir die Hauptforderung nämlich die Sprengung der Bindung von Zellulose und Lignin außer acht lassen. Denn, da diese Sprengung schon nach kurzer Zeit durch kalte Behandlung des Strohes mit Ätznatron vollzogen ist, kann man sie bei allen anderen stärkeren Aufschlußverfahren als selbstverständlich voraussetzen.[1]) Es bleibt also noch die Herauslösung der Inkrusten als Aufgabe des Aufschlusses. Da muß gesagt werden: Der Aufschluß ist der beste, der bei möglichster Schonung der organischen Nutzsubstanz möglichst viel Inkrusten herauslöst und der diese Aufgabe in möglichst kurzer Zeit bei möglichst geringem Kohlenverbrauch erfüllt.

Unsere Aufgabe soll es jetzt sein, festzustellen, inwieweit die bestehenden Strohaufschlußverfahren den von uns aufgestellten Grundsätzen entsprechen. Fernerhin wollen wir, falls die Prüfung negativ ausfällt, durch Experimente die Möglichkeit neuer Aufschlußverfahren feststellen, die den zu stellenden Anforderungen Genüge leisten.

Um die Wirkung des Aufschlusses auf die verschiedenen Bestandteile des Strohes festzustellen, haben wir sowohl das zum

[1]) Hierzu bemerken wir, daß nur von Aufschlüssen mit Alkalien die Rede ist. Säureaufschlüsse, sei es, daß der Aufschluß durch Kochen mit Säure oder auch durch gasförmige Säurebehandlung des Strohes erreicht werden sollte, hatten keinerlei bessere Verdaulichkeit der Rohfaser zur Folge, selbst wenn die Behandlung so intensiv war, daß die Acetylgruppen des Lignins schon abgespalten wurden. Wir ersehen hieraus, daß die Lignin-Zellulosebindung durch Säurebehandlung nicht gesprengt wird und daß diese Sprengung in keinerlei Zusammenhang mit der Abspaltung der Acetylgruppen steht.

Aufschluß angewandte Rohstroh als auch das fertige Kraftstroh analysiert und festgestellt, in welchem Zahlenverhältnis die verschiedenen Strohbestandteile an dem durch den Aufschluß verursachten Gesamtverlust beteiligt sind.

Für diese analytischen Feststellungen haben wir außer den bekannten Methoden zur Feststellung des Asche-, Rohprotein- und Fettgehaltes noch folgende Methoden angewandt:

Die Zellulose bestimmten wir nach Cross und Bevan[1]). Die Pentosane bestimmten wir nach der Methode von Tollens[2]). Das Lignin wurde von uns durch Behandlung des Materials mit 42 %iger Salzsäure nach Willstätter und zwar in folgender, von uns erprobten Weise bestimmt: Wir zerkleinerten 2 g des Materials in einer Mühle, taten es in ein Glasgefäß mit Schliffstopfen und übergossen es dann mit etwa 80 ccm 42 %iger Salzsäure. Nach 24stündigem Stehen filtrierten wir über Asbest ab und taten die abfiltrierte Ligninsubstanz zusammen mit dem Asbest wieder in das Glasgefäß und übergossen nochmals mit 80 ccm 42 %iger Salzsäure. Die Substanz ließen wir nunmehr wieder 24 Stunden stehen, filtrierten nochmals über Asbest, wuschen bis zur Neutralität aus und trockneten bis zur Gewichtskonstanz.

Nachdem die Gewichtskonstanz erreicht ist, wird gewogen und dann etwa $1^1/_2$ Stunden auf starker Flamme verascht. Der Gewichtsverlust stellt nunmehr das im Material vorhanden gewesene aschefreie Lignin dar.

Für unsere Aufschlußversuche haben wir 2 verschiedene Strohsorten benutzt, die wir mit A und B bezeichnet haben und deren Analysen wir beifolgend geben.

Wir haben in jeder der folgenden Tabellen bemerkt, ob es sich um Stroh A oder B handelt.

Analyse Stroh A.		Analyse Stroh B.	
Asche	3,8 %	Asche	4,92 %
Rohprotein	2,7 „	Rohprotein	3,41 „
Rohfett	2,1 „	Rohfett	2,34 „
Pentosane	26,2 „	Pentosane	24,62 „
Zellulose	39,5 „	Zellulose	38,94 „
Lignin aus der Differenz berechnet	25,7 „	Lignin aus der Differenz berechnet	25,77 „
Lignin direkt bestimmt	24,0 „	Lignin direkt bestimmt	24,20 „

[1]) Cross & Bevan, Researches on cellulose, S. 95.

[2]) Tollens, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden. Berlin-Wien, Urban & Schwarzenberg. 1910, Bd. II, S. 130.

a) Aufschluß mit Natronlauge.

1. Druckkochung.

Wir wollen die verschiedenen Aufschlußverfahren in der Reihenfolge untersuchen, wie sie in der Praxis angewandt wurden. Wir beginnen also mit dem Strohaufschluß durch Natronlauge unter Druck.

Tabelle IV. (Stroh A.)

Stroh mit 8% NaOH 4 Std. bei 5 Atm. Druck gekocht.

Analyse:

Asche	4,1 %	
Rohprotein	0,9 „	
Pentosane	31,1 „	
Zellulose	56,5 „	
Lignin aus der Differenz berechnet	7,4 „	
Lignin direkt bestimmt	10,0 „	
Ausbeute	53,0 „	abs. tr. Kraftstroh ber. auf abs. tr. Stroh.

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh

Asche	Lignin	Rohprotein	Pentosane	Zellulose
1,6	18,7	2,2	9,7	7,6

Gesamtverlust beim Aufschluß	47,0 %
davon Verlust an Inkrusten (Lignin und Asche)	20.3 „
folglich Gesamtverlust an organischer Substanz mit verdaulichem Nutzwert	26,7 %

Diese Tabelle zeigt uns, daß eine erhebliche Zerstörung von Zellulose, Pentosanen und Rohprotein stattgefunden hat, die so stark war, daß trotz der guten Herauslösung des Lignins und der Asche prozentual die Zerstörung der organischen Substanz mit verdaulichem Nutzwert erheblich größer war, als die Herauslösung der unverdaulichen Substanz.

a) Offene Kochung.

Nicht viel Neues zeigt uns die nächste Tabelle, die eine offene Strohkochung mit Ätznatron darlegen soll.

Tabelle V. (Stroh B.)

Stroh mit 8% NaOH 5½ Std. offen gekocht.

Analyse:

Asche	5,00 %	
Rohprotein	0,94 „	
Pentosane	27,90 „	
Zellulose	52.40 „	
Lignin aus der Differenz berechnet	13.76 „	
Lignin direkt bestimmt	12,50 „	
Die Ausbeute betrug	58,00 „	abs. tr. Kraftstroh ber. auf abs. tr. Stroh.

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh:

Asche	Lignin	Rohprotein	Pentosane	Zellulose
2,0	16,9	2,9	8,4	8,5

Gesamtverlust beim Aufschluß	42,0 %
davon Verlust an Inkrusten (Lignin + Asche) .	18,9 „
folglich Gesamtverlust an organischer Substanz mit verdaul. Nutzwert	23.1 %

Die Ausbeute bei dieser Kochung ist um 5 % höher als bei der Druckkochung. Von diesen 5 % sind 3 % nicht zerstörte Zellulose, dagegen 2 % nicht herausgelöstes Lignin und Asche. Auch hier überwiegt die zerstörende Wirkung des Aufschlusses.

3. Aufschluß nach Beckmann in der Kälte.

Das Beckmann-Verfahren unterscheidet sich von allen bisher besprochenen Verfahren vor allem dadurch, daß bei ihm jegliche Wärmezufuhr wegfällt. Hierdurch ist die Einwirkung der Natronlauge auf die verschiedenen Strohbestandteile eine andere als bei dem Verfahren mit Wärmezufuhr. In der folgenden Tabelle sind die Analysen von 3 nach diesem Verfahren aufgeschlossenen Kraftstrohsorten zusammengestellt.

(Siehe Tabelle VI S. 17.)

Die Tabelle zeigt uns zum ersten Male im Laufe unserer Betrachtung ein Aufschlußverfahren, durch welches prozentual mehr Inkrusten herausgelöst worden sind, als organische Nutzsubstanz zerstört wurde. Auch Rohprotein und Rohfett sind noch zu über 50 % dem Kraftstroh erhalten geblieben.

Wenn wir den Gesamtverlust der organischen Substanz mit verdaulichem Nutzwert vergleichen mit der Summe der Bestandteile, aus denen er sich zusammensetzt, d. h. wenn wir die Verluste aus Rohfett, Rohprotein, Pentosanen und Zellulose zusammenzählen, so werden wir bei allen bisherigen Aufschlußverfahren finden, daß diese Verlustzahl gegenüber dem Gesamtverlust an organischer Substanz mit verdaulichem Nutzwert eine Differenz von 4 bis 5 % aufweist. Diese 4—5 % stellen die durch den Aufschluß aus dem Stroh herausgelösten Hexosane dar, die sonst in keiner Weise durch die Analyse erfaßt werden können. Betrachten wir daraufhin das Beckmann-Verfahren, so sehen wir, daß bei dem 4- und 8stündigen Aufschluß keine solche Differenz

Tabelle VI. (Stroh A.)

Analysen von Kraftstroh nach dem Beckmann-Verfahren mit 12 % NaOH aufgeschlossen.

	Dauer des Aufschlusses		
	3 Tage	8 Stunden	4 Stunden
Asche	3,7 %	3,1 %	2,9 %
Rohprotein	2,6 „	2,3 „	2,3 „
Rohfett	1,4 „	1,3 „	1,2 „
Pentosane	30,8 „	26,3 „	27,9 „
Zellulose	51,9 „	48,6 „	48,2 „
Lignin aus der Differenz berechnet	10,9 „	18,3 „	17,4 „
Lignin direkt bestimmt	14,0 „	16,3 „	16,9 „
Ausbeuten	73 „	ca. 79[1]) „	78,2 „

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh.

	3 Tage	8 Stunden	4 Stunden
Asche	1,1 %	1,3 %	1,5 %
Rohprotein	0,8 „	0,9 „	0,9 „
Rohfett	1,1 „	1,1 „	1,1 „
Pentosane	3,7 „	5,4 „	4,4 „
Zellulose	1,6 „	1,1 „	1,8 „
Lignin	13,8 „	11,1 „	10,8 „
Gesamtverlust beim Aufschluß	27,0 %	21,0 %	21,8 %
davon Verlust an Inkrinsten (Lignin + Asche)	**14,9** „	**12,4** „	**12,3** „
folglich Gesamtverlust an organ. Substanz mit verdaul. Nutzwert	12,1 „	8,6 „	9,5 „

zutage tritt, d. h. daß die Hexosane noch nicht herausgelöst sind; beim dreitägigen Aufschluß dagegen ist dies schon der Fall. Da die Fütterungsversuche zeigen, daß wir durch diese Methode des Aufschlusses ein gut verdauliches Kraftstroh erhalten, stellt das Beckmann-Verfahren durch seine überaus einfache Apparatur die beste und bequemste Methode des Strohaufschlusses für ländliche Anlagen dar.

Für den Großbetrieb dagegen wirkt das bei diesem Verfahren notwendige 3 Phasen-System überaus störend, da es zeitraubend ist und da es wegen der Aufstellung einer größeren Anzahl von Aufschlußbottichen und Laugengefäßen viel Platz beanspruchen würde.

Im Vergleich mit den bisherigen Verfahren würde es wegen der langen Aufschlußzeit und der damit verbundenen schlechten

[1]) Dieser Versuch wurde im großen ausgeführt.

Ausnutzung der Gefäße im Fabrikbetriebe eine Verringerung der Produktion bewirken. Daher ist die nachfolgende Abänderung des Beckmann-Verfahrens für den Fabrikbetrieb geeigneter.

4. Aufschluß bei Mitteltemperaturen.

Wir stehen nun vor folgender Tatsache: durch Behandlung mit 12 % NaOH in der Kälte wird Stroh unter großer Schonung der organischen Nutzsubstanz bis zu einem gewissen Grade aufgeschlossen, andererseits wird schon mit 8 % NaOH beim Kochen ein noch weitgehenderer Aufschluß erreicht, allerdings unter gleichzeitiger erheblicher Zerstörung von organischer Substanz mit verdaulichem Nutzwert. Es wurde nun angeregt, durch Verwendung einer mittleren Temperatur[1]) schon mit 8 % NaOH, d. h. unter Vermeidung des 3 Phasen-Systems, einen Aufschluß zu erreichen, der bei Schonung der organischen Nutzsubstanz genügend Inkrusten herauslöst. Mehrere Versuchsreihen sollten uns darüber Gewißheit verschaffen. In nachfolgender Tabelle haben wir vergleichende Aufschlüsse bei Zimmertemperatur und bei gelinder Wärmezufuhr zusammengestellt, um uns erst einmal über die Wirkung der Temperatursteigerung auf die Herauslösung der verschiedenen Strohbestandteile Klarheit zu schaffen.

Der Verlauf dieser Versuche war nicht ermutigend. Wir beobachteten bei einer nicht sehr erheblichen Verbesserung der Inkrustenlösung eine derartige Verschlechterung der Ausbeute bei steigender Temperatur, daß die zerstörende Wirkung bedeutend stärker als die aufschließende zutage trat. In anderer Beziehung jedoch verschafften uns die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse einige Klarheit. — Versuch 8 im Vergleich zu Versuch 1 zeigte uns, daß in der Kälte nicht die Menge der angewandten Natronlauge ausschlaggebend ist, sondern hauptsächlich die Konzentration der Lösung, d. h. die zum Aufschluß verwandte Wassermenge. Versuch 1 arbeitet mit der 8fachen Menge einer $1^1/_2$ %igen Lauge, Versuch 8 dagegen mit der 12fachen Menge einer 1 %igen Lauge. In beiden Fällen verwandten wir 12 % Ätznatron auf Stroh berechnet zum Aufschluß. Trotzdem

[1]) Die Verwendung einer mittleren Temperatur zum Strohaufschluß ist, wie festgestellt wurde, von Herrn Geh. Reg.-Rat Beckmann ebenfalls schon in Aussicht genommen worden und zum Patent angemeldet.

Tabelle VII.

Vergleichende Aufschlüsse bei Zimmertemperatur und bei Wärmezufuhr.

Nr.		Titer der Lauge					Verbrauch in Prozent NaOH nach 4 Stunden	Ausbeute	Lignin	Asche
		am Anfang	nach 1 Stunde	nach 2 Stunden	nach 3 Stunden	nach 4 Stunden				
1.	12% NaOH in der Kälte .	19	11,0	10,7	10,4	10,0	5,67	78,5	16,9	2,96
2.	12% NaOH 40—45° . .	19	10,9	10,4	10,1	10,1	5,59	67,2	15,5	2,26
3	12% NaOH 50—55° . .	19	10,9	10,5	10,0	9,8	5,80	65,2	15,0	2,51
4.	8% NaOH in der Kälte .	12,7	5,7	5,5	5,4	5,2	4,73	79,4	17,9	2,74
5.	8% NaOH 50—55° . .	12,7	5,8	5,6	5,1	5,1	4,79	71,9	16,1	2,79
	Angewandt wurden 50 g lufttrockenes Stroh + 400 ccm Lauge.									
6.	8% NaOH 10fache Menge Lauge in der Kälte . .	10,05	4,75	4,55	4,20	4,10	4,74	80,5	20,2	2,20
7.	wie 6 aber bei 50—55° .	10,05	4,10	3,45	3,25	3,05	5,57	70,5	16,5	2,32
	Angewandt wurden 50 g lufttrockenes Stroh + 500 ccm Lauge.									
8.	12% NaOH 12fache Menge Lauge in der Kälte . .	12,5	7,4	7,1	7,0	6,9	5,38	78,5	18,1	2,36
	Angewandt wurden 50 g lufttrockenes Stroh + 600 ccm Lauge.									

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent von Stroh.

Strohstoff Nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Gesamtverlust beim Aufschluß	21,5	32,8	34,8	20,6	28,1	19,5	29,5	21,5
davon Verlust an Inkrusten (Lignin und Asche)	12,2	15,8	16,4	11,4	14,6	9,7	14,6	11,8
folglich Gesamtverlust an organischer Substanz mit verdaulichem Nutzwert	9,3	17,0	18,4	9,2	13,5	9,8	14,9	9,7

*) Aufschluß mit Natronlauge.

zeigt Versuch 1 einen besseren Aufschluß als Versuch 8, woraus wir ersehen, daß das Minimum der zum Aufschluß nötigen Laugenkonzentration in der Kälte bei $1^1/_2\,\%$ Lauge liegt. Zur Erklärung dieser Tatsache fanden wir zwei Möglichkeiten: Während des Aufschlußprozesses kann ein chemisches Gleichgewicht eintreten, bei dem die gelösten Substanzen den weiteren Angriff der Natronlauge auf das Stroh hemmen, oder es kann die schlechtere Aufschlußwirkung der $1\,\%$igen Lösung darauf beruhen, daß in dem osmotischen Druck zwischen Zelle und Lösung zu wenig Spannung vorhanden ist und die Lauge daher nicht ins Innere der Zelle dringt. Wäre dies letztere der Fall gewesen, so hätte eine Verstärkung des osmotischen Druckes der Lauge eine Verbesserung des Aufschlusses geben müssen. Um dies zu erproben, versetzten wir eine $1\,\%$ige Ätznatronlösung mit soviel Kochsalz, daß sie einer $1^1/_2\,\%$igen Lösung entsprach. Die Aufschlußwirkung dieser Lauge war jedoch nicht größer als die einer $1\,\%$igen.

Anders verhält sich der Einfluß der Laugenkonzentration auf den Aufschluß bei Wärmezufuhr. Hier sahen wir, daß eine $1^1/_2\,\%$ige Lösung schon eine stark zerstörende Wirkung ausübte; zum Aufschluß bei mittleren Temperaturen muß sich die Laugenkonzentration zwischen 0,8 und $1\,\%$ bewegen. — Ferner zeigt uns die Tabelle, daß der Natronlaugeverbrauch beim Aufschluß nur unter genau denselben Versuchsbedingungen als Kriterium des Aufschlußgrades dienen kann. Es gibt dafür verschiedene Gründe: Wie wir schon früher gezeigt haben, ist die verseifende Wirkung der Natronlauge auf die Acetylgruppen des Lignins in der Wärme größer als in der Kälte; infolgedessen wird bei jeder Temperatursteigerung mehr Natronlauge zur Neutralisation der abgespaltenen Essigsäure verbraucht. Einen großen Einfluß auf den Aufschlußlaugenverbrauch hat auch die angewandte Strohsorte insbesondere der Kieselsäuregehalt. Ein Versuch mit einer Strohablauge, die immer noch bedeutende Menge freie Natronlauge enthielt, zeigte uns noch deutlicher, wie wenig man von dem Verbrauch an Natronlauge auf den Grad des Aufschlusses schließen kann. Obwohl, wie nachfolgende Tabelle zeigen wird, Stroh aus dieser Ablauge noch mehr Ätznatron verbrauchte als ein anderes Stroh aus frischer Lauge, erwies es sich als bedeutend schlechter aufgeschlossen.

Tabelle VIII. (Stroh A.)

Aufschlußversuche mit Strohablauge.

Versuch I. Das Stroh verbrauchte beim Aufschluß 4,2% NaOH aus einer Strohablauge, die noch 5% freies NaOH enthielt. Dann ließen wir 6% neue Natronlauge auf das so vorbehandelte Stroh einwirken, bis 2% NaOH verbraucht waren.

	Ausbeute	Lignin	Asche	NaOH Verbrauch in % vom Stroh
Stroh I.	79%	18,6%	3,43%	6,2%

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh

Gesamtverlust beim Aufschluß	21,0%
davon Verlust an Inkrusten (Lignin + Asche . .	10,4 „
folglicher Gesamtverlust an organischer Substanz mit verdaulichem Nutzwert	10,6%

Ein zweiter Versuch hatte das gleiche Ergebnis. Wir sehen hier, daß in diesem Falle die Natronlauge mehr zur Zerstörung der organischen Nutzsubstanz als zur Herauslösung des Lignins verbraucht wird.

Obwohl die Wärmezufuhr bei gleicher Aufschlußdauer im Vergleich zum Aufschluß bei gewöhnlicher Temperatur kein günstiges Resultat lieferte, blieb noch die Möglichkeit, durch Verkürzung der Aufschlußdauer oder Verringerung des Ätznatrongehaltes auch bei Wärmezufuhr einen befriedigenden Aufschluß zu erlangen. Auch hier konnte uns nur Versuch Antwort geben.

Tabelle IX. (Stroh A.)

Vergleichende Aufschlüsse bei Zimmertemperatur und bei Wärmezufuhr bei verkürzter Aufschlußdauer oder verringertem NaOH Gehalt der Lauge.

		Ausbeute	Lignin	Asche
1.	8% NaOH 1 Std. in der Kälte .	86	21,1	3,0
2.	wie 1 aber bei 50—55° . . .	79	17,7	2,72
3.	8% NaOH 2 Std. in der Kälte	85	20,1	2,9
4.	wie 3 aber bei 50—55° . . .	75	16,1	2,73
5.	6% NaOH 2 Std. in der Kälte	89	20,6	2,90
6.	wie 5 aber bei 50—55° . . .	78,6	19,3	2.34
7.	6% NaOH 3 Std. bei 50—55°	78,6	18,8	2.23
8.	6% NaOH 4 Std. bei 50—55°	76	18.8	2,24
	Angewandt wurden 50 g lufttr. Stroh + 400 ccm Lauge.			
9.	8% NaOH 2 Std. bei 50—55°	76	17,0	2,54
	Angewandt wurden 50 g lufttr. Stroh + 500 ccm Lauge.			

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh

Strohstoff Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gesamtverlust beim Aufschluß	14,0	21,0	15,0	25,0	11,0	21,4	21.4	24,0	24,0
davon Verlust an Inkrusten (Lignin und Asche)	6,9	11,7	8,2	13,7	6,9	10,7	11,2	11,8	13,0
folglich Verlust an organischer Substanz m. verdaul. Nutzwert	7,1	9,3	6,8	11,3	4,1	10,7	10,2	12,2	11,0

Aus dieser Tabelle ersehen wir, daß die Verringerung des Ätznatronlaugegehaltes zu keinem Resultat geführt hat, dagegen brachte uns die Verkürzung der Zeit den gewünschten Erfolg. Die Versuchsanordnung 4 (2 Stunden bei 55°) ergab einen befriedigenden Aufschluß. Die Herauslösung der Inkrusten ist ziemlich bedeutend und übertrifft vor allen Dingen die Zerstörung der organischen Nutzsubstanz. Wenn wir diesen Aufschluß in Vergleich setzen wollen zu Aufschlüssen nach Beckmann in der Kälte, so müssen wir sagen, daß er in jeder Beziehung zwischen dem 8 Stunden und dem 3 Tage lang nach Beckmann aufgeschlossenen Kraftstroh steht, d. h. daß er etwa einem 24 Stunden lang in der Kälte aufgeschlossenen Kraftstroh entspricht. Die beifolgend gegebene Gesamtanalyse des bei 55° 2 Stunden lang aufgeschlossenen Kraftstrohes bestätigt dies Urteil.

Tabelle X. (Stroh A.)

Stroh mit 8% NaOH 2 Std. bei 55° gekocht.

Analyse:

Asche	2,72 %	
Rohprotein	2,97 „	
Fett	1,65 „	
Pentosane	29,00 „	
Zellulose	49.30 „	
Lignin aus der Differenz berechnet .	14,36 „	
Lignin direkt bestimmt	16,2 „	
Ausbeute	75 „	{ abs. tr. Kraftstroh ber. auf abs. tr. Stroh

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh.

Asche	Lignin	Rohprotein	Pensosane	Zellulose
1,8	11,8	0,5	4.5	2,5

Gesamtverlust beim Aufschluß	25,0 %
davon Verlust an Inkrusten (Lignin + Asche) .	13.6 „
folglich Gesamtverlust an organischer Substanz mit verdaul. Nutzwert	11,4 %

b) Aufschluß mit Ätzkalk.

Ein empfindlicher Mangel an Ätznatron zeitigte den Vorschlag, die Natronlauge beim Strohaufschluß durch Ätzkalk zu ersetzen. — Kalk übt wie Ätznatron eine aufschließende Wirkung auf Stroh aus, d. h. er erhöht ungefähr in demselben Maße wie Ätznatron den prozentualen Zellulosegehalt im Stroh. Er löst dagegen Lignin sowohl als auch Kieselsäure bedeutend schlechter als Ätznatron, während seine zerstörende Wirkung auf Zellulose und Pentosane ebenso groß ist als die der Natronlauge. Schon hieraus geht hervor, daß das Kalkaufschluß-Verfahren eine notgedrungene Verschlechterung bedeutet. Man war sich auch immer im Klaren darüber, daß der Futterwert des Kalkstrohes ein etwas geringerer sei als der von Natronstroh, doch glaubte man, daß dieser geringere Futterwert wieder gut gemacht würde durch die beim Kalkverfahren erzielte höhere Ausbeute. Inwieweit diese Meinung berechtigt ist, soll uns die Betrachtung folgender Tabelle zeigen.

1. Druckkochung.

Tabelle XI. (Stroh B.)

Stroh mit 5,5 % CaO $4^1/_2$ Std. bei 5 Atm. gekocht.

Analyse:

Asche	4,76 %	
Rohprotein	1,53 „	
Pentosane	21.49 „	
Zellulose	51,24 „	
Lignin aus der Differenz berechnet	20,90 „	
Lignin direkt bestimmt	23,10 „	
Ausbeute	67 „	{ abs. tr. Kraftstroh ber. auf abs. tr. Stroh

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh.

Asche	Lignin	Rohprotein	Pentosane	Zellulose
1,73	8,7	2,38	10,2	4,61

Gesamtverlust beim Aufschluß	33,00 %
davon Verlust an Inkrusten (Lignin + Asche)	10,43 „
folglich Gesamtverlust an organischer Substanz mit verdaul. Nutzwert	22,57 %

Wir sehen aus dieser Tabelle, daß die Zellulose weniger stark angegriffen worden ist als beim Natronaufschluß, dagegen ist die Zerstörung der Pentosane eine etwas stärkere. Viel schlechter ist die Herauslösung des Lignins. Die Ausbeute ist um 9 %

höher als bei der offenen Natronlaugekochung. Ziehen wir nun die Folgerung aus diesen Betrachtungen, so sehen wir, daß die höhere Ausbeute aus ca. 80 % unverdaulichem Lignin besteht; wir können also diese höhere Ausbeute nicht als einen Vorteil des Kalkverfahrens betrachten.

Wie der Aufschluß bei Anwendung von mehr Ätzkalk verläuft, soll uns die nächste Tabelle zeigen.

Tabelle XII. (Stroh B.)

Stroh mit 7,3 % CaO 4½ Stunden bei 5 Atm. Druck gekocht.

Analyse:

Asche	6,53 %	
Rohprotein	0,92 „	
Fett	— „	
Pentosane	21,35 „	
Zellulose	53,98 „	
Lignin aus der Differenz berechnet	17,22 „	
Lignin direkt bestimmt	20,50 „	
Ausbeute	63,00 „	{ abs. tr. Kraftstroh ber. auf abs. tr Stroh

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verlust in Prozent vom Stroh.

Asche	Lignin	Rohprotein	Pentosane	Zellulose
0,81	11,3	2,83	11,17	4,93

Gesamtverlust beim Aufschluß	37,00 %
davon Verlust an Inkrusten (Lignin + Asche)	12,11 „
folglich Gesamtverlust an organischer Substanz mit verdaul. Nutzwert	24,89 %

Hier ist die Ausbeute nur um 5 % höher als bei der offenen Natronlauge-Kochung, und das Ergebnis ist noch ungünstiger, denn die höhere Ausbeute ist in diesem Fall nur mehr ein Plus an Lignin.

2. Offene Kochung.

Im theoretischen Teil hatten wir gezeigt, daß die Ligninsubstanz nach Abspaltung der Acetylgruppe eine geringere Löslichkeit besitzt, es bestand daher die Möglichkeit, durch einen weniger intensiven Aufschluß auch beim Kalkaufschluß eine bessere Herauslösung der Inkrusten zu erreichen. Während durch Behandlung mit Ätzkalk in der Kälte oder bei Mitteltemperaturen kein genügender Aufschluß zu erzielen war, zeigte es sich, daß dies in der Tat bei der offenen Kochung der Fall ist.

Tabelle XIII. (Stroh A.)

Stroh mit 9% CaO 5 Stunden offen gekocht.

Analyse:

Asche	5,46%	
Rohprotein	1,74 „	
Pentosane	27,88 „	
Zellulose	48,57 „	
Lignin aus der Differenz berechnet	16,43 „	
Lignin direkt bestimmt	19,20 „	
Ausbeute	73,00 „	abs. tr. Kraftstroh ber. auf abs. tr. Stroh

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh:

Asche	Lignin	Rohprotein	Pentosane	Zellulose
0,0	10,0	1,4	5,8	4,0

Gesamtverlust beim Aufschluß	27,0%
davon Verlust an Inkrusten (Lignin + Asche)	10,0 „
folglich Verlust an organischer Substanz mit verdaulichem Nutzwert	17,0%

Bei dieser offenen Kalkkochung ist die Herauslösung der Inkrusten ebenso groß wie bei der Druckkochung, jedoch wird die organische Substanz mit verdaulichem Nutzwert in bemerkenswerter Weise geschont. Wenn wir solches Kalkkraftstroh mit einem offen gekochten Natronstroh vergleichen, so haben wir eine um 15% höhere Ausbeute, diese höhere Ausbeute setzt sich aus ca. 55% organischer Substanz mit verdaulichem Nutzwert und nur ca. 45% Lignin zusammen. Es bedeutet dies entschieden eine Verbesserung im Vergleich zum Druckverfahren. Daß auch schon bei dieser offenen Kalkkochung die Sprengung der Lignin-Zellulosebindung vollzogen wird, geht aus der guten Verdaulichkeit der Rohfaser hervor.

Es gibt außerdem noch ein Verfahren, das den Kalkaufschluß durch Vorbehandlung des Strohes mit Wasserdampf bei 5 bis 6 Atmosphären Druck verbessern will. Die Wirkung dieser Behandlung ist folgende:

Die Acetylgruppen des Lignins werden abgespalten und das Lignin dadurch schwerer löslich gemacht. Ferner befindet sich nun das Stroh in saurer Lösung, wodurch beim Kochen unter Druck ein großer Teil Pentosane zerstört wird. Das fertige Kraftstroh unterscheidet sich in der Analyse von gewöhnlichem Kalkstroh dadurch, daß es einige Prozent Pentosane weniger und

ca. 2% Lignin mehr enthält. Durch den geringen Pentosangehalt wird der Zellulosegehalt und hiermit auch die Croßfaser naturgemäß erhöht: dies ist der Grund, weshalb man bis jetzt dies mit Vordämpfen hergestellte Kalkkraftstroh für besser aufgeschlossen hielt als ohne Vordämpfen hergestelltes Kalkkraftstroh.

Die von uns analytisch festgestellten Unterschiede in der Zusammensetzung der verschiedenen Kalkkraftstrohsorten, nämlich des offen gekochten und des durch Druck mit oder ohne Verdampfen hergestellten Kraftstrohes, finden sich durch Fütterungsversuche bestätigt.[1]) Die Verdaulichkeit des offen gekochten Kalkkraftstrohes war eine bessere als die der anderen Produkte, während die Pentosanenarmut des mit Vordämpfen gekochten Kraftstrohes in der geringen Verdaulichkeit der N-freien Extraktstoffe in Erscheinung trat. Dies ist ein Beweis, daß die von uns eingeführte ausführliche Analysen-Methode — die Spaltung der Zellulose-Ligninbindung stets vorausgesetzt — uns erlaubt, auch ohne Fütterungsversuche mit ziemlicher Genauigkeit Schlüsse auf die Verdaulichkeit eines Kraftstrohes zu ziehen.

Die bisher besprochenen Aufschluß-Verfahren mit Ausnahme der in die Praxis noch gar nicht eingeführten Verfahren, Stroh nach Beckmann und bei Mitteltemperaturen aufzuschließen, zeigen deutlich ihre Ableitung von den bestehenden Verfahren zur Zelluloseherstellung. Eine böse, jede Fortentwicklung hindernde Erbschaft dieser ganzen, insbesondere von Zellstoff-Fachleuten geleiteten Strohaufschluß-Periode ist die Gewohnheit, die Güte eines Aufschlußverfahrens nach der dabei erzielten Ausbeute zu beurteilen. Eine hohe Ausbeute hielt man von vornherein für das Kennzeichen eines unbrauchbaren Aufschluß-Verfahrens. Dies ist auch der Grund, weshalb man die offene Kalkkochung gar keiner genaueren Untersuchung bisher gewürdigt hatte. In noch viel stärkerem Maße war dies der Fall beim Sodaaufschluß, den man wegen seiner Ausbeute von über 70% für völlig wertlos hielt. Da nun aber die Versuche von E. Beckmann gezeigt haben, daß eine hohe Ausbeute nicht der Beweis eines schlechten Aufschlusses ist, und da wir ferner bemerkt hatten, daß das Strohlignin im Gegensatz zum Holzlignin in Soda löslich ist, so haben wir die Versuche, Stroh mit Soda aufzuschließen, mit gutem Erfolge wieder aufgenommen.

[1]) Siehe Tabelle XVI.

c) Aufschluß mit Soda.

Während es bei der Behandlung von Stroh mit Soda in der Kälte oder bei mittleren Temperaturen nicht gelang, einen genügenden Aufschluß zu erzielen, war dies der Fall bei der offenen Kochung des Strohes mit Soda. Die Druckkochung zeigte schon derartige Zerstörungen von nützlicher Substanz, daß wir sie nicht weiter verfolgt haben. Durch die Behandlung in der Kälte und bei mittleren Temperaturen dagegen konnte kein genügender Aufschluß erzielt werden. Die Resultate der offenen Sodakochung haben wir in einer Tabelle niedergelegt.

Tabelle XIV. (Stroh B.)

Strohstoff	Analysen von 1. 10% Soda 5 Std. offen gekocht %	2. 10% Soda 3 Std. offen gekocht %	3. 8% Soda 3 Std. offen gekocht %
Asche	3,42	3,05	2,42
Rohprotein	2,04	1,62	2,00
Pentosane	30,00	28,10	27,50
Zellulose	48,60	49.00	52,03
Lignin a. d. Differenz berechnet	15.94	18,23	16.05
Lignin direkt bestimmt	16,90	16,70	16,99
Ausbeute	69,30	73,00	74,00

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh.

Strohstoff	1. %	2. %	3. %
Asche	2,13	2,27	2,71
Lignin	10,80	10.30	10,00
Protein	2,00	2,23	1,41
Pentosane	3,83	4,10	4,30
Zellulose	5,26	3.14	0,46
Gesamtverlust beim Aufschluß	30,70	27,00	26,00
Davon Verlust an Inkrusten (Lignin + Asche)	12.93	12,57	12.71
Folgl. Gesamtverlust an organ. Substanz mit verdaulichen Nutzwert	17,77	14,43	13,29

Die offene Sodakochung zeigt uns das überraschende Bild, daß schon nach verhältnismäßig kurzer Kochdauer ein bestimmter Prozentsatz des vorhandenen Lignins gelöst wurde, der sich auch beim längeren Kochen nicht vermehrte; vielmehr wird bei Verlängerung der Kochzeit lediglich mehr organische Nutzsubstanz

zerstört. Die Analyse zeigt, daß es gelingt, durch 3stündiges Kochen mit 8% kalzinierter Soda einen guten Strohaufschluß zu erzielen. Es ist dieses gegenüber den bisherigen Verfahren ein großer Vorteil: erstens entsprechen 8% Soda nur ungefähr 6% Ätznatron, wenn man aus Soda durch Kaustifizieren Ätznatron herstellt, so daß das Sodaverfahren eine gewisse Ersparnis bedeutet, zweitens ist der Transport von Soda, die im Gegensatz zur Natronlauge in Säcken und nicht in schwer zu öffnenden Trommeln aus Eisen verschickt werden kann, bedeutend einfacher und auch das Arbeiten mit ihr bedeutend ungefährlicher. Wir haben augenblicklich mit einem Ätznatron-Mangel zu kämpfen und die Kraftstrohfabriken werden bald gezwungen sein, zum Aufschluß mit Ätzkalk überzugehen. Nach dem günstigen Ausfall unserer Versuche mit dem Soda-Aufschluß müssen wir sagen, daß die Soda ein bedeutend besserer Ersatz der Natronlauge ist als Ätzkalk. Ja wir können sogar sagen, daß wir in der Soda ein dem Ätznatron völlig gleichwertiges Aufschlußmaterial haben. Mit einer offenen Natronlauge-Kochung verglichen hat die Sodakochung außer den schon genannten Vorzügen den großen Vorteil, eine um 16% höhere Gesamtausbeute und darin eine um 10% höhere Ausbeute an organischer Nutzsubstanz zu liefern. Für die Friedenswirtschaft wäre das Soda-Verfahren besonders zu beachten.

Die wichtigsten der besprochenen Aufschlußverfahren finden wir in Tabelle XV noch einmal zusammengestellt.

Tabelle XV.

Vergleich des Substanz-Verlustes bei verschiedenen Aufschlußverfahren.

	1. 8% NaOH bei 5 Atm. 4½ Std. %	2. 8% NaOH 5½ Std. off. gekocht %	3. 5,5% CaO 4½ Std. bei 5 Atm. %	4. 7,3% CaO 4½ Std. bei 5 Atm. %	5. Beckmann 12% NaOH 3 Tage %
Ausbeute . . .	53,0	58,0	67,0	63,0	73,0
Gesamtverlust bei Aufschluß . .	47,0	42,0	33,0	37,0	27,0
davon Verlust an Inkrusten (Lignin + Asche) . . .	20,3	17,3	10,4	12,1	14,9
folgl. Gesamtverlust an org. Substanz mit verdaulichem Nutzwert . . .	26,7	24,7	22,6	24,9	12,1

	6. Beckmann 12% NaOH 8 Std. %	7. 8% NaOH 2 Std. bei 50—55° %	8. 8% CaO 5 Std. off. gekocht %	9. 8% Soda 3 Std. off. gekocht %
Ausbeute	79,0	75,0	73,0	74,0
Gesamtverlust bei Aufschluß	21,0	25,0	27,0	26.0
davon Verlust an Inkrusten (Lignin + Asche) . . .	12,4	13,6	10,0	12,71
folglich Gesamtverlust an org. Substanz mit verdaulichem Nutzwert . . .	8,6	11,4	17,0	13,29

Wir sehen, daß nur Verfahren 5, 6, 7 und 9 [1]) den von uns gestellten Forderungen eines guten Aufschlusses entsprechen. Ferner sehen wir, daß als Ersatz für fehlendes Ätznatron und fehlende Soda Kalk angewendet werden kann. In diesem Falle ist die offene Kalkkochung den Druckkochungen unbedingt vorzuziehen, jedoch auch die offene Kochung bedeutet den übrigen Verfahren gegenüber eine erhebliche Verschlechterung.

IV. Die Verdaulichkeit der Inkrusten und der Rohfaser.

a) Lignin.

Bei unseren bisherigen Betrachtungen haben wir von vornherein angenommen, daß die Ligninsubstanz unverdaulich ist. Wenn es auch nicht wahrscheinlich ist, daß eine Substanz, die tagelang eine Behandlung mit 72%iger Schwefelsäure oder 42%iger Salzsäure aushält, vom tierischen Organismus während der kurzen Aufenthaltsdauer im Körper angegriffen werden kann, so muß hier vor allem der Fütterungsversuch beim Tier das entscheidende Wort sprechen. Fütterungsversuche mit Lignin selbst liegen leider nur vereinzelt vor. J. König in Gemeinschaft mit A. Fürstenberg und R. Murdfield [2]) haben im Jahre 1906 Fütterungsversuche mit Lignin veröffentlicht und sind zu dem Schluß gekommen, daß dem Lignin doch eine geringe Verdaulichkeit zuzusprechen ist. Diese Fütterungsversuche schließen

[1]) 5 mit 12% NaOH 3 Tage Beckmann.
6 mit 12% NaOH 8 Std. Beckmann.
7 mit 8% NaOH 2 Std. bei 55°.
9 mit 8% Soda 3 Std. Kochtemperatur.

[2]) Landwirtschaftl. Versuchsstationen 65, 1907, 55.

nach unserer Meinung die Fehlerquelle in sich, daß sie nicht reines, direkt hergestelltes Lignin zur Grundlage ihrer Versuche machten. Sie bestimmten vielmehr den Ligningehalt des verabreichten Futters in der Rohfaser und ebenfalls den Ligningehalt der Rohfaser der erhaltenen Kotmengen. Wie wir festgestellt haben, bleibt bei dem Rohfaserverfahren, das bei diesen Versuchen angewandt wurde, nämlich bei den Glyzerinschwefelsäure-Verfahren von J. König nicht die gesamte Ligninmenge der Rohfaser erhalten. Es wurde ungefähr die Hälfte des Lignins beim Erhitzen mit der Glyzerinschwefelsäure zerstört. Aus diesem Grunde halten wir diese Versuche nicht für beweiskräftig. Direkt hergestelltes Lignin, sei es hergestellt nach dem Verfahren von Ost und Wilkening [1]) oder auch nach dem Verfahren von Willstaetter [2]), erleidet bei der Behandlung mit Glyzerinschwefelsäure nach unserer Feststellung keine Verluste mehr. Ein derartig direkt hergestelltes Lignin wurde, soweit uns bekannt, nur einmal verfüttert.[3]) Bei diesem Fütterungsversuch zeigte das Lignin eine Verdaulichkeit von nur 12,88 %. Hierbei ist immerhin zu berücksichtigen, daß ein durch energische chemische Reaktion, wie die Behandlung mit 72 %iger Schwefelsäure oder hochprozentiger Salzsäure hergestelltes Lignin, schon verändert ist, wie wir schon vorher ausgeführt haben, so daß immerhin die wenn auch unwahrscheinliche Möglichkeit einer Unverdaulichmachung besteht.

Für den Beweis der Unverdaulichkeit des Lignins bleibt uns noch der indirekte Weg: wir betrachten diejenigen Bestandteile des Kraftstrohes, in denen das Lignin zumeist in Erscheinung tritt. Dies ist die gesamtorganische Substanz und die stickstofffreien Extraktstoffe, die nicht bestimmt, sondern errechnet werden, sind anhängig von der Rohfaser nach Weender. Wir haben die Zusammensetzung dieser stickstofffreien Extraktstoffe näher untersucht und das Ergebnis in Tabelle XVII zusammengestellt. Diese Tabelle wird uns zeigen, daß ein Hauptbestandteil der stickstofffreien Extraktstoffe das Lignin ist. Wenn nun Lignin unverdaulich ist, so muß die Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktstoffe zweier Kraftstrohsorten sich um ein mehrfaches des Plus oder

[1]) Chemiker-Zeitung 34, 1910, 461.

[2]) Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 46, 1913, 1201.

[3]) J. König, Veröffentlichung der Landw.-Kammer f. d. Prov. Westfalen Heft 26.

Tabelle XVI.

Über den Einfluß des Aufschlußgrades auf die Verdaulichkeit von Kraftstroh.[1])

Kraftstrohsorte	Verdaulichkeit der									Lignin-gehalt[2])
	organischen Substanz			stickstoffreien Extraktstoffe			Rohfaser			
	Versuch I	Mittel %	Versuch II	Versuch I	Mittel %	Versuch II	Versuch I	Mittel %	Versuch II	%
1. Colsmann offen mit 6³/₄% NaOH gekocht (schlecht aufgeschloss.)	58,31	**58,77**	59,23	32,44	**35,89**	39,33	74,11	**73,28**	72,44	—
2. Colsmann offen mit 8% CaO gekocht . .	—	**68,9**	—	—	**45,47**	—	—	**78,56**	—	ca. 19
3. Dahlem offen mit 8% NaOH gekocht .	73,85	**76,28**	78,70	64,15	**68,80**	73,45	84,54	**85,35**	86,15	ca. 12
4. 5,5% CaO bei 5 Atm. 4 Std. vorher bei 5 Atm. gedämpft	—	**56,26**	—	—	**13,9**	—	—	**76,48**	—	25,6
5. Beckmann 3 Std. .	—	**68,33**	—	—	**58.79**	—	—	**76.61**	—	ca. 18
6. Beckmann 6 Std. .	—	**70,28**	—	—	**57.28**	—	—	**79,78**	—	ca. 16,5
7. Beckmann 12 „ . .	—	**71,08**	—	—	**63,55**	—	—	**78,86**	—	ca. 16,0
8. Beckmann 3 Tage .	—	**72,76**	—	—	**79,59**	—	—	**70,36**	—	ca. 14

[1]) Die Zahlen sind der Arbeit von Gustav Fingerling, „Landw. Versuchs-Stationen", Bd. 92 entnommen. Versuch 4 wurde von Prof. v. d. Heyde im Tierphysiolog. Institut der Landw. Hochschule Berlin ausgeführt.

[2]) Die Werte für Lignin sind nur annähernd gegeben, weil nicht das verfütterte, sondern ein analog hergestelltes Kraftstroh untersucht wurde.

Minus des im Kraftstroh vorhandenen Lignins unterscheiden, da der größte Teil des Lignins in den N-freien Extraktstoffen gelöst ist, diese dagegen nur etwa $^1/_3$ des gesamten Kraftstrohes ausmachen.

Die Verdaulichkeit der organischen Substanz dagegen müßte, wenn die Ligninsubstanz unverdaulich ist, ganz proportional mit einem Plus oder Minus an Lignin steigen oder fallen. Wenn wir die in Tabelle XVI zusammengestellten Fütterungsversuche daraufhin betrachten, so sehen wir, daß unsere Voraussetzung der Unverdaulichkeit des Lignins sich bestätigt.

Wenn die Verdaulichkeit der organischen Substanz in dem in der Tabelle XVI unter 3 angegebenen, offen mit 8 % Natronlauge gekochten Kraftstroh, 76 % bei einem Ligningehalt von 12 % ist, so würde die Verdaulichkeit dieser organischen Substanz unter der Voraussetzung eines höheren Ligningehaltes im Kraftstroh prozentual abnehmen müssen. So sehen wir z. B., daß die Verdaulichkeit der organischen Substanz in dem unter 2 mit 8 % Ätzkalk hergestellten Kraftstroh nur etwa 69 % bei einem Ligningehalt von 19 % ist; 7 % mehr Lignin drückt also die Verdaulichkeit der organischen Substanz um 7 % herab. Dies kann nur unter der Voraussetzung möglich sein, daß diese 7 % Lignin in der Tat unverdaulich waren. In dem Falle unter 4 bei einem mit 5,5 % Ätzkalk aufgeschlossenen Kraftstroh stimmt diese Rechnung nicht ganz so gut; jedoch ist hier zu berücksichtigen, daß bei einem so hohen Ligningehalt wie 25,6 % mit einer Verdauungsdepression zu rechnen ist. Die Tabelle zeigt in der Tat, daß der Ligningehalt am deutlichsten in der Verdaulichkeit der N-freien Extraktstoffe zutage tritt. Dann folgt die organische Substanz, die besonders beim Beckmannstroh sich ganz proportional dem Ligningehalt verändert. Die Verdaulichkeit des Beckmannstrohes und diejenige des Kraftstrohes, das durch Druck oder offene Kochung hergestellt wurde, können nicht verglichen werden, weil beim Beckmannstroh die leicht verdaulichen Stoffe Rohprotein, Rohfett und Hexosane im Gegensatz zum Druck- oder offen gekochten Stroh erhalten sind. Hierdurch wird die prozentuale Verdaulichkeit des Beckmannstrohes naturgemäß heraufgesetzt.

b) Die Rohfaser.

Schon im theoretischen Teil haben wir bemerkt, daß die Verdaulichkeit der Rohfaser eines aufgeschlossenen Strohes schon ihr Maximum von durchschnittlich 75 % durch die Behandlung des Strohes mit Alkalien und die dadurch bedingte Ablösung der Inkrusten von der Rohfaser, und zwar ohne Rücksicht auf die Entfernung des Lignins erreicht. Die Tabelle XVI liefert den Beweis für diese These, denn auch diejenigen Kraftstrohsorten, welche einen verhältnismäßig hohen Ligningehalt aufweisen, zeigen die hohe Verdaulichkeit der Rohfaser.

Die Zahl der mit Kraftstroh ausgeführten Fütterungsversuche ist recht groß, und sie wird auch noch dauernd vermehrt. Uns sind Respirationsversuche, die allein den Stärkewert des Kraftstrohes auf direktem Wege zu bestimmen gestattet, nicht bekannt. Die für uns zuverlässigsten Fütterungsversuche haben wir in unserer Tabelle angeführt. Es liegen des weiteren noch landwirtschaftliche Fütterungsversuche vor, in denen der Stärkewert des Kraftstrohes dadurch bestimmt werden sollte, daß man ein Futter von bekanntem Stärkewert bei einer größeren Anzahl von Tieren und während einer längeren Versuchsperiode durch diejenigen Mengen Kraftstroh ersetzte, welche die Erzielung eines ganz bestimmten und gleichen Effektes gestattete. So wurde als Kriterium die gleiche Gewichtszunahme, die gleiche Milchergiebigkeit oder auch die gleiche Arbeitsleistung bei Innehaltung des gleichen Gewichtes herangezogen. Diese Fütterungsversuche mögen ihren Wert für die praktische Verwendbarkeit des Kraftstrohes haben, sie mögen für diesen Zweck den rein wissenschaftlichen meist an einem Einzeltier ausgeführten Fütterungsversuchen sogar überlegen sein. Für unsere mehr wissenschaftliche Betrachtung waren sie jedoch nicht zu berücksichtigen, für uns war die Verdaulichkeit der einzelnen Bestandteile des Kraftstrohes eine sichere Grundlage, als der auf indirektem Wege ermittelte Stärkewert. Solche Fütterungsversuche wurden vornehmlich von Hansen, Königsberg, Ellenberger, Dresden und Gerlach, Bromberg ausgeführt. Fassen wir das Ergebnis der Fütterungsversuche zusammen, so kommen wir unter allen Umständen zu dem Resultat, daß sich der Futterwert des Strohes durch das Aufschließungsverfahren mit Alkalien außerordentlich steigern läßt.

V. Methoden zur Bestimmung des Aufschlußgrades.

1. Bestimmung der Weender-Rohfaser.

Eine der ältesten Methoden zur Bestimmung des Zellulosegehaltes in Futtermitteln ist wohl die von Henneberg und Stohmann angegebene, nach dem Dorf Weende bei Göttingen, dem früheren Sitz einer landwirtschaftlichen Versuchsstation, genannte Weender-Methode. Diese Methode besteht in dem aufeinanderfolgenden halbstündigen Kochen der zu untersuchenden Substanz mit $1^1/_2$ %iger Schwefelsäure und dann mit $1^1/_2$ %iger Natronlauge. Nach dem Kochen mit Natronlauge wird die Substanz bis zur Neutralität ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Darauf wird die Substanz verascht; der durch das Glühen verursachte Substanzverlust ist die sogenannte Weender-Rohfaser. — Wie aus der Tabelle III hervorgeht, werden beim Weender-Prozeß von allen Bestandteilen des Strohes gewisse, aber nicht fest bestimmbare Mengen gelöst.

Tabelle XVII.

Über die Verluste beim Weender-Rohfaserprozeß und über die Zusammensetzung der N-freien Extraktstoffe.

Strohanalyse:

Asche	5,47 %
Rohprotein	5,34 „
Rohfett	2,30 „
Pentosane	24,24 „
Zelluluse	40,26 „
Lignin auf Differenz berechnet	22,39 „
Lignin direkt bestimmt	23,20 „
Weender-Rohfaser	41,00 „

Analyse der Weender-Rohfaser:

Asche	3,40 %
Pentosane	11,86 „
Zellulose	75,07 „
Lignin auf Differenz berechnet	9,67 „
Lignin direkt bestimmt	10,81 „

Der Gesamtverlust des Strohes beim Weender-Prozeß betrug 59 %.

Die Verluste an Einzelbestandteilen des Strohes errechnen sich hieraus wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh:

Asche	Lignin	Rohprotein	Rohfett	Pentosane	Zellulose
4,08	18,8	5,34	2,30	19,38	9,48

Die stickstofffreien Extraktstoffe bestehen demnach aus folgenden Hauptbestandteilen:

ca. 40 % gelöstem Lignin,
„ 40 „ abgebauten Pentosanen,
„ 20 „ abgebauter Zellulose.

Aus diesem Grunde haben wir bei unseren Untersuchungen die Weender-Rohfaser nicht angewandt. Wir haben sie hier trotzdem kurz beschrieben, weil sie doch einen ungefähren Anhalt für den Zellulosegehalt eines Futtermittels gibt; vor allem aber, weil fast alle landwirtschaftlichen Versuchsstationen nach dieser Methode arbeiten. Zieht man nämlich die Summe von Asche, Rohprotein, Rohfett und Rohfaser von 100 ab, so erhält man die sogenannten stickstofffreien Extraktsivstoffe. Man kann diese Extraktivstoffe folglich nur dann berechnen, wenn man vorher die Weender-Rohfaser bestimmt hat.

2. Bestimmung der Rohfaser nach Croß.

Für die chemische Beurteilung des Natronlauge-Kraftstrohes hat Emil Fischer die Cross-Bevan'sche Methode der Zellulosebestimmung, die von E. Heuser[1]) verbessert wurde, empfohlen. Die Bestimmung der Croß-Faser wird wie folgt ausgeführt:

Man bringt etwa 2 g lufttrocknes, in Stückchen von 2—3 mm geschnittenes Material in einen geräumigen, mit einem Filterchen belegten Goochtiegel und setzt diesen in das Chlorierungsgefäß. Dieses besteht aus einer Waschflasche aus Glas mit besonders weitem Hals und eingeschliffenem Stopfen, mit Zu- und Ableitungsrohr, von denen das erste als Kugelrohr ausgebildet ist und mit seinem unteren Ende etwa bis zur Hälfte in das Chlorierungsgefäß hineinragt. Man leitet nun zunächst 10 Minuten lang einen kräftigen Dampfstrom durch das im Goochtiegel befindliche Stroh, darauf wäscht man das gedämpfte Stroh aus, um die während der Dämpfung gebildeten organischen Säuren zu entfernen und setzt es noch zunächst eine halbe Stunde einem mäßigen Chlorgasstrom aus, darauf nimmt man den Goochtiegel heraus und wäscht die chlorierte Masse mit lauwarmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Nun stellt man den Tiegel in Becherglas und übergießt ihn hierin mit etwa 100 ccm 1 %iger Natronlauge und läßt das Becherglas auf dem

[1]) E. Heuser und R. Sieber, Zeitschrift f. angew. Chemie 26, 1913, 801.

Wasserbad 15 Minuten lang stehen. Höchsttemperatur 70°. Die Natronlauge färbt sich dunkelbraun. Nach Verlauf der 15 Minuten wäscht man die Natronlauge aus der Fasermasse aus, saugt gut ab und chloriert wiederum $^1/_2$ Stunde, nachdem man das Fasermaterial mittels eines Glasstabes etwas an den Wandungen des Goochtiegels verteilt hat. Man wiederholt nun den Waschprozeß mit 1 %iger Natronlauge und die darauf folgende Chlorierung mit nachfolgender Natronlaugewaschung usw. bis die Natronlauge nur mehr ganz schwach gefärbt ist. In den meisten Fällen genügt eine viermalige Chlorierung. Will man das so erhaltene ligninfreie Zellulose-Präparat rein weiß gewinnen, so bleicht man es noch mit 0,1 %iger Permanganatlösung, entfernt den abgeschiedenen Braunstein mit verdünnter schwefliger Säure, wäscht diese mit heißem Wasser aus und trocknet nun bei 100 bis 105° zur Gewichtskonstanz. Die so erhaltene Zellulose ist frei von Lignin, enthält jedoch noch eine gewisse Menge Pentosane und eine geringe Menge Asche, wir bezeichnen sie deshalb als Rohzellulose oder Croß-Faser; um daraus die reine Zellulose zu berechnen, ist noch eine Asche- und Pentosanebestimmung erforderlich.

Aus der Croß-Faser, kurz Croß-Zahl genannt, ergibt sich der genaue Gehalt an reiner Zellulose, da bei dem Prozeß nur die gesamte Ligninsubstanz und ein Teil der Pentosane, aber keine Zellulose zerstört wird.

Bei allen bisherigen Aufschlußmethoden herrschte das Bestreben vor, im Kraftstroh einen möglichst hohen Zellulosegehalt und somit eine möglichst hohe Croß-Faser zu erreichen. E. Fischer hat als untere Grenze für einen guten Aufschluß einen Croß-Fasergehalt von 70 % festgesetzt. Diese Grenze, wie überhaupt die ganze Methode hatte er nur für die Beurteilung eines Kraftstrohes, das mit Ätznatron aufgeschlossen war, vorgeschlagen. Trotzdem wurde sie auch zur Beurteilung des Aufschlußgrades mit Kalk herangezogen. Beim Kalkaufschluß ist zwar die Rohfaser niedriger als bei Ätznatron-Aufschluß, aber sie bewegt sich noch dicht an der Grenze von 70 %. Hierdurch veranlaßt, sah man im Kalkverfahren eine verhältnismäßig befriedigende Aufschluß-Methode.

Die Croß-Faser zeigt eine prozentuale Erhöhung der Zellulose im Kraftstroh an; wenn man sich nun vergegen-

wärtigt, daß Stroh in der Hauptsache aus Lignin, Zellulose und Pentosanen besteht, so ist es klar, daß der Zellulosegehalt 1. erhöht werden kann durch Herausnahme des Lignins, 2. durch Herausnahme der Pentosane.

Tabelle XVIII

zur Croß-Faser-Bestimmungsmethode.

Verhältnis von Lignin. Zellulose und Pentosanen in verschiedenen Kraftstrohsorten.

	Lignin	Zellulose	Pentosane
1. Natronlauge-Aufschluß	12 %	51 %	26 %
2. Beckmann-Aufschluß	14 „	52 „	31 „
3. Kalk-Druckaufschluß	23 „	51 „	21 „

Setzt man Zellulose = 100, so erhält man folgende Vergleichszahlen:

	Lignin	Pentosane
1.	24	50
2.	26	60
3.	45	41

Die Tabelle zeigt uns, daß beim Natronlauge-Aufschluß gleich welcher Art, viel Lignin gelöst wird, und die Pentosane zum Teil mehr, zum Teil weniger geschont werden. Beim Kalkaufschluß unter Druck ist es umgekehrt. Die Pentosane werden zerstört, das Lignin bleibt erhalten. Wenn man nun den Natronlauge-Aufschluß unter Druck oder bei Kochtemperatur als Norm für die Beurteilung des Aufschlußgrades durch die Croß-Faser bezeichnet, so geht daraus hervor, daß man beim Beckmann-Aufschluß eine um ca. 5 % schlechtere Croß-Zahl erhält, als sie dem Aufschlußgrade entspricht: denn es gehen erst während des Croß-Prozesses die Pentosane in Lösung, die beim Aufschluß geschont wurden. Beim Kalkaufschluß zeigt sich das umgekehrte Bild: alle leichter zerstörbaren Pentosane sind bereits beim Aufschluß gelöst worden, beim Croß-Prozeß dagegen tritt ein Gewichtsverlust durch Pentosanlösung kaum mehr ein, folglich ist die Croß-Zahl viel höher, als sie dem Aufschlußgrade zukommt. — Aus dieser Betrachtung geht hervor, daß die Croß-Faser eine sichere Beurteilung des Aufschlußgrades nur dann zuläßt, wenn man gleichzeitig die Pentosane in dem zu prüfenden Kraftstroh bestimmt.

3. Phloroglucin-Methode.

Die bisher besprochenen Bestimmungsmethoden des Aufschlußgrades eignen sich infolge ihrer Umständlichkeit nur für Laboratorium-Untersuchungen. Es war jedoch dringend erforderlich, einfache Behelfsmethoden zu finden, die im Fabrikbetriebe eine Kontrolle des Aufschlußgrades ermöglichen sollten. Für diesen Zweck wurden im Laboratorium von Excellenz Fischer mehrere Methoden ausgearbeitet: die einfachste von ihnen ist die Phloroglucin-Salzsäure-Methode, die darin besteht, daß man das zu prüfende Kraftstroh mit einer 1 %igen Lösung von Phloroglucin in 12 %iger Salzsäure übergießt. Ist das Stroh nicht genügend ausgeschlossen oder findet sich eine Beimengung von unaufgeschlossenem Häcksel vor, so tritt eine völlige oder teilweise Rotfärbung ein.

Die Phloroglucin-Methode gestattet nun nicht etwa den Nachweis der Abwesenheit des Lignins als solches; sie zeigt nur die Anwesenheit einer im Stroh vorhandenen unbekannten, sich mit Phloroglucin-Salzsäure dunkelrot färbenden Substanz an, die von Czapek als Hadromal bezeichnet wurde. Diese Substanz wird nun in der Tat beim Kochen mit Natronlauge einer gewissen Konzentration nach einer gewissen Kochzeit zerstört, so daß auf diese Weise ein indirekter Beweis für den Aufschlußgrad möglich erscheint.

Bei alldem hat die Phloroglucin-Methode für die Fabrikkontrolle nur dann Wert, wenn zum Aufschluß die vorgeschriebene Ätznatron-Konzentration, d. h. 8 % Ätznatron und mindestens die 6fache Wassermenge des Strohes benutzt werden. Verwendet man jedoch, wie das besonders in den mit Kugelkochern ausgestatteten Fabriken häufig der Fall ist, eine geringere Wassermenge, z. B. nur die 2—3fache des angewandten Strohes, so besteht die Möglichkeit, die Phloroglucin-Reaktion auch mit weniger als 8 % Natronlauge, z. B. mit 6 % Natronlauge, zum Verschwinden zu bringen, weil eben dann mit einer stärkeren Konzentration an Ätznatron gearbeitet wird. Diese Erscheinung können sich die Fabriken zunutze machen, um nicht nur 2 % Ätznatron sondern auch Dampf bei der Kochung mit weniger Wasser zu sparen. Der Aufschlußgrad ist jedoch in solchem Falle trotz völliger Freiheit des Kraftstrohes von sich mit Phloroglucin rotfärbenden Substanzen ein völlig ungenügender; so wurde

z. B. in einem derartigen Falle ein Kraftstroh mit 20 % Lignin und sehr wenig Pentosanen abgeliefert.

4. Gravimetrische Bestimmung durch Kochen mit Natronlauge.

Während die Phloroglucin-Salzsäure-Methode lediglich eine Betriebskontrolle sein sollte, ist das gravimetrische Verfahren dazu bestimmt, genauere Schlüsse über den Aufschlußgrad zu ermöglichen. Die Bestimmung beruht auf dem Gewichtsverlust, der beim Kochen des Kraftstrohes mit 1 %iger Natronlauge entsteht. Zu diesem Zwecke werden ca. 0,6 g getrocknetes Kraftstroh mit 75 ccm 1 %iger Natronlauge im Rückflußkühler gekocht. Durch häufiges Umschwenken sorgt man dafür, daß alles Kraftstroh von den Gefäßwänden heruntergespült wird. Nach 2stündigem Kochen wird mit Wasser verdünnt und das Stroh abfiltriert. Nunmehr wird bis zur Alkalifreiheit ausgewaschen, bis zum konstanten Gewicht getrocknet und der Gewichtsverlust bestimmt. Ein gut aufgeschlossenes Kraftstroh soll höchstens einen Gewichtsverlust von 19 % haben. Dieses Verfahren ist nur für Natronlauge-Aufschlüsse bei Kochtemperatur oder Druck bestimmt und anwendbar.

5. Gravimetrische Methode beim Stehen in der Kälte mit Natronlauge.

Nach Einführung des Beckmann-Verfahrens zeigte es sich, daß keine der bestehenden Methoden geeignet war, den Aufschlußgrad eines Beckmann-Strohes zu überprüfen. Die Phloroglucin-Salzsäure-Methode gab auch bei dem bestaufgeschlossenen Beckmann-Stroh eine starke Rotfärbung, weil die die Phloroglucin-Reaktion gebende Nebensubstanz in der Kälte durch den Aufschluß nicht verändert wird. Die gravimetrische Methode mußte naturgemäß bei einem Kraftstroh, das noch nicht mit kochender Natronlauge in Berührung gekommen war, sehr hohe Gewichtsverluste ergeben, weil nunmehr erst diejenigen Stoffe herausgelöst wurden, die der Beckmann-Aufschluß dem Kraftstroh erhalten hatte. In der Hauptsache sind dies Pentosane, Protein und Fett. Wir versuchten deshalb die gravimetrische Methode für das Beckmann-Stroh derart zu ändern, daß wir jede Wärmezufuhr unterließen und dafür das Kraftstroh mit kalter 2 %iger Natronlauge ca. 12 Stunden stehen ließen. Hierdurch erzielten

wir gute Resultate. Strohhäcksel zeigen einen Gewichtsverlust von 31,3 %, ein 2 Stunden lang aufgeschlossenes Beckmann-Stroh verlor 11,9 %, ein 8 Stunden lang aufgeschlossenes 10,8 %, ein 3 Tage lang aufgeschlossenes 6,8 % an Gewicht. Die untere zulässige Grenze wäre also zu 11 % festzulegen.

6. Kolorimetrische Methode.

Beim Stehen des Kraftstrohes in kalter Natronlauge bemerkten wir, daß die Natronlauge je nach dem Aufschlußgrade des Kraftstrohes heller oder dunkler gefärbt war. Es ließ sich nun in der Tat nachweisen, daß die Färbung der Natronlauge eine ganz gesetzmäßige ist. Je schlechter der Aufschluß, desto dunkler war die Farbe der Natronlauge. Auf Grund dieser Beobachtung versuchten wir eine Methode der Beurteilung des Aufschlußgrades zu finden, die auch ohne genaue Wägungen einen gewissen Schluß auf den Aufschließungsgrad zuließ und damit die Betriebskontrolle in den Fabriken für Beckmann-Stroh ermöglichte. Für die Feststellung der Farbunterschiede zweier Ablaugen konstruierten wir uns folgenden einfachen Apparat:

Zwei, durch Glasstäbe miteinander in Augenweite verbundene Glaszylinder von 2 cm innerem Durchmesser, die durch einen flachen Glasboden unten verschlossen sind, bilden den Hauptbestandteil. Der eine der Glaszylinder hat eine Skala von 0 bis 80 ccm, auf der jeder einzelne Kubikzentimeter angegeben ist; am unteren Ende dieses Zylinders befindet sich ein Glashahn. Der zweite Zylinder hat keinen Abfluß und hat lediglich einen Teilstrich bei 80 ccm. In diesen letzteren Glaszylinder werden 50 ccm der sogenannten Standard-Lösung gegeben, d. h. eine Lauge, die aus einem guten Kraftstroh mit 2 %iger Natronlauge in der Kälte wie im gravimetrischen Kaltverfahren erhalten wurde; in den zweiten Zylinder wird die zu prüfende Lösung gegossen. Nun sieht man von oben gleichzeitig in beide Zylinder hinein und vergrößert oder verringert die Höhe der zu prüfenden Flüssigkeitssäule so weit, bis ihr Farbton mit dem der Standard-Lösung übereinstimmt.

Die Versuche ergaben eine sehr große Genauigkeit. Die Höhe der Flüssigkeitssäule, in Kubikzentimeter angegeben, war umgekehrt proportional dem Gewichtsverlust des Kraftstrohes bei der Behandlung mit Natronlauge in der Kälte. Die Zahl, welche

die Kubikzentimeter angibt, nennen wir die Farbzahl. Nehmen wir als Standard-Lösung ein 8 Stunden nach Beckmann in der Kälte aufgeschlossenes Stroh, so hat z. B. Strohhäcksel[1]) eine Farbzahl von 7, ein 2 Stunden nach Beckmann aufgeschlossenes Kraftstroh eine Farbzahl 31, ein 8 Stunden aufgeschlossenes die Farbzahl 50, ein 3 Tage aufgeschlossenes die Farbzahl 79.

Diese Methode ist nicht für Kraftstroh anwendbar, das bei Kochtemperatur hergestellt wird, da beim Kochen mit oder ohne Druck eine wechselnde Karamelisierung eintritt. Da dieses bei Mitteltemperaturen noch nicht der Fall ist, können die Farbzahlen hier Anwendung finden. Auch ungenügendes Auswaschen wird durch eine niedrige Farbzahl sofort erkennbar, denn die noch beim Kraftstroh verbleibende Schwarzlauge färbt natürlich sehr stark. Im allgemeinen handelt es sich also um eine vorzügliche Methode, um das einwandfrei gut aufgeschlossene Kraftstroh, das natürlich die Mehrzahl der Fälle darstellt, vom zweifelhaften zu unterscheiden. — Bei geringer Farbzahl muß eine andere, umständlichere Prüfungsmethode, z. B. durch Bestimmung des Lignin- und des Pentosangehaltes — erstere zur Erkenntnis des Aufschlußgrades, letztere zur Beurteilung der nutzbaren Nährsubstanz — einsetzen. Denn auch Verunreinigungen im Ursprungsstroh, z. B. stärkere Beimengungen von färbenden Unkrautteilen, können die Farbzahl zu niedrig werden lassen.

Die Versuche, welche im einzelnen von Frl. Dr. A. Kramer ausgeführt wurden, haben die in nachstehender Tabelle zusammengefaßten Resultate ergeben.

Das für die Technik zu gestattende Minimum der kolorimetrischen Zahl muß empirisch festgestellt werden, da für jede Art des Aufschlusses eine neue Standard-Lösung erforderlich ist. Unter dieser Voraussetzung einer jeweiligen neuen Standardlösung bleibt dann auch, wie weitere Versuche ergeben haben, die Proportionalität zwischen Gewichtsverlust und kolorimetrischer Zahl bestehen, sowohl für Stroh, welches bei 50—55° aufgeschlossen wurde (Tabelle XX), als auch bei Anwendung größerer Mengen, also z. B. 3 g Einwage (Tabelle XIXa und XXa) und stärkerer Lauge (3%iger NaOH) und kürzerer Einwirkungsdauer (6 Stunden) (Tabellen XIXa und XXa).

[1]) Die Verfälschung des Beckmann-Kraftstrohes durch Häcksel ist durch die Farbzahl leicht erkennbar.

Kolorimetrische Strohaufschlußgrad-Bestimmungsmethode.

Tabelle XIX.

Farbzahlen von Kraftstrohsorten nach Beckmann aufgeschlossen.

Strohsorte	Lignin-zahl	0,6 g Einwage, 2%ige Lauge		
		Verlust-prozente	kolorimetrische Zahlen	
			I.	II.
a) 12% NaOH 8 Stunden . .	16,6	—	50	50
a) 12 „ „ 3 Tage	14.0	6,8	80	78
a) 12 „ „ 8 Stunden . .	16.6	10,8	50	50
b) 12 „ „ 4 „ . .	16,9	11.6	40	39
c) 12 „ „ 2 „ . .	—	11,9	34	28
8 „ „ 3 Tage . . .	—	8,7	64	62
8 „ „ 24 Stunden . .	—	—	—	—
8 „ „ 8 „ . .	—	12,6	23	20
8 „ „ 4 „ . .	17,9	14.3	19	18
8 „ „ 2 „ . .	20,1	21,7	17	15
Versuche unter Mitverwendung alter Lauge.				
3,3% NaOH aus alter und 2 „ „ „ neuer } Lauge	17,9	19,0	30	28
4,2 „ „ „ alter und 2 „ „ „ neuer } Lauge	18,6	19,9	27	27
Beckmann-Stroh mit Häcksel gemischt.				
Häcksel	24,0	31,3	8	5
Mischung Häcksel und Stroh a) 1 : 1	—	22,6	15	11
„ „ „ „ a) 1 : 2	—	20,1	20	17
„ „ „ Stroh b) 1 : 1	—	24.8	13	9
„ „ „ „ b) 1 : 2	—	23,5	18	15

Tabelle XIXa

(wie Tabelle 1, nur zur Kontrolle mit einer größeren Menge Material).

Farbzahlen von Kraftstroh nach Beckmann aufgeschlossen.

Strohsorte	3 g Einwage, 425 ccm 2%ige Lauge		3%ige Lauge, 6 Stunden, 0,6 g Einwage	
	Verlust-prozente	kolori-metrische Zahlen	Verlust-prozente	kolori-metrische Zahlen
12% NaOH 8 Stunden	16.7	50	9,3	50
12 „ „ 4 „	18,0	38	10,4	38
8 „ „ 8 „	20,0	22	11.6	22
8 „ „ 4 „	—	—	13,3	18

Kolorimetrische Strohaufschlußgrad-Bestimmungsmethode.

Tabelle XX.

Farbzahlen von Kraftstroh aufgeschlossen bei 50—55°.

Strohsorte	Lignin-zahl	0,6 g Einwage, 75 ccm 2%ige Lauge, 12 Stunden		
		Verlust-prozente	kolorimetrische Zahlen	
			I.	II.
Standardlösung 8% NaOH 2 Stunden	—	—	50	50
8 „ „ 4 „	16,1	14,5	64	62
8 „ „ 2 „	16,1	15,0	50	50
8 „ „ 1 „	17,7	15,5	43	42
7 „ „ 3 „	17,7	17,0	36	35
6 „ „ 4 „	—	16,2	38	37
6 „ „ 3 „	18,8	17,6	33	34
6 „ „ 2 „	19,3	22,2	30	31

Tabelle XXa

(wie Tabelle 2, nur zur Kontrolle mit einer größeren Menge Material).

Farbzahlen von Kraftstroh aufgeschlossen bei 50—55°.

Strohsorte	3 g Einwage, 425 ccm 2%ige Lauge, 12 Stunden		0,6 g Einwage, 75 ccm 3%ige Lauge, 6 Stunden	
	Verlust-prozente	kolori-metrische Zahlen	Verlust-prozente	kolori-metrische Zahlen
8% NaOH 2 Stunden	17,0	50	14,7	50
8 „ „ 1 „	18,3	39	15,1	42
6 „ „ 4 „	18,7	37	15,8	40

Druck von Hermann Beyer & Söhne (Beyer & Mann in Langensalza.

Lebenslauf.

Ich, Hans Magnus, wurde am 9. Oktober 1892 zu Berlin als Sohn des Kaufmanns Julius Magnus und seiner Ehefrau Elise, geb. Müller, geboren. Ich besuchte nacheinander die Krafftsche Privatschule zu Berlin, das Deutsche Landerziehungsheim zu Ilsenburg a. Harz und das Realgymnasium Grunewald b. Berlin. Nachdem ich auf dieser Schule das Einjährigenexamen bestanden hatte, bereitete ich mich privatim auf das Abiturium vor, das ich als Extraneer an der Siemens-Oberrealschule zu Charlottenburg Ostern 1912 bestand. Nun wandte ich mich dem Studium der Naturwissenschaften und besonders dem der Chemie zu. Ich studierte an den Universitäten Freiburg, München und Berlin. Im Oktober 1914 bestand ich in München das anorganische und das organische Verbandsexamen. Während meines Studiums besuchte ich die Übungen und Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Freiburg: Kiliani, Meyer, Schneider, Windaus,
in München: v. Bayer, Paul, Röntgen,
in Berlin: Dessoir, E. Fischer, Grossmann, Liebermann, Markwald, Meisenheimer, Rubens, Wichelhaus.

Im März 1915 wurde ich eingezogen. Im Mai 1916 erlitt ich bei Verdun eine Verwundung durch Granatsplitter, die meine Entlassung zur Folge hatte.

Ich begann nun meine Doktorarbeit bei Herrn Geheimrat Professor Dr. Gabriel im ersten Chemischen Institut der Universität zu Berlin, mußte jedoch dieselbe bald infolge des Hilfsdienstgesetzes abbrechen. Ich trat nun als Chemiker beim Kriegsausschuß für Ersatzfutter in Berlin ein und verheiratete mich mit Dr. Adelheid v. Merkatz. In der Zeit meiner hiesigen Tätigkeit, die auch jetzt noch fortdauert, entstand vorliegende Arbeit.